



INVENTARIO

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

10-117972

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972-00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO SOPORTES ACTIVADORES DE ALUMINA RECUBIERTA
CON SILICE PARA COMPOSICIONES DE CATALIZADOR
DE METALOCENO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE Chevron Phillips Chemical Company LP.

DOMICILIO The Woodlands. Texas. Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.



No. 10-117972- -00000-0000

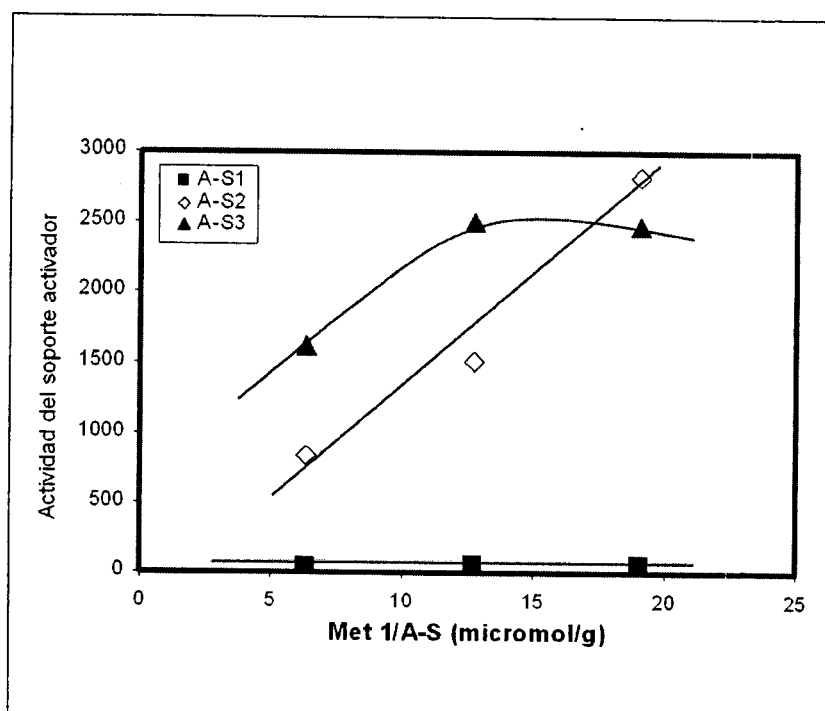
Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve. 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: Chevron Phillips Chemical Company LP. Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380, Estados Unidos de América. Nacionalidad o Domicilio: The Woodlands, Texas, Estados Unidos de América. Lugar de Constitución: Delaware, Estados Unidos de América. Teléfono : Fax: E-mail:		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6 Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889 E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 41.654.882 T.P. 20824 CSJ
4 INVENTORES (ES) (72)	Nombre: VER HOJA ANEXA Dirección: Nacionalidad o Domicilio:		
5 Título (54) SOPORTES ACTIVADORES DE ALUMINA RECUBIERTA CON SILICE PARA COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE METALOCENO. ~~(613 315)~~			
6 Clasificación Internacional (51) B01J 21/00			
7 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen Estados Unidos de América	(32) Fecha 23 de septiembre de 2009	(31) Número de Solicitud 12/565,257
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los: 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☒ otros ☐ Cual _____			
9 Comprobante de pago No. 10-71,068 // 10-71,146 // 10-71,147 // 10-63,304 // 10-71,325 Fecha 27/08/10 // 27/08/10 // 27/08/10 // 03/08/10 // 27/08/10			

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☐ Comprobante de pago por la reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Resumen
- ☐ Descripción de la invención.
- ☐ Una o más reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **McDANIEL, Max P.**
(1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América.);
- 2.) **YANG, Qing**
(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, China.);
- 3.) **MUNINGER, Randy S.**
(400512 W 1200 Road, Dewey, Oklahoma 74029, Estados Unidos de América.);
- 4.) **BENHAM, Elizabeth A.**
(9310 Katie Grace Circle, Spring, Texas 77379, Estados Unidos de América.);
- 5.) **COLLINS, Kathy S.**
(3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América.).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 71,068
FECHA : AGOSTO 27 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972- -00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353156554	26/08/2010	85,505,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-2687 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 71,146
FECHA : AGOSTO 27 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972- -00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

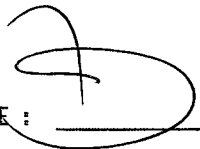
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353156554	26/08/2010	85,505,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			200,000.00
		TOTAL :	\$ 200,000.00

SON: DOSCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : B00176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 71,147
FECHA : AGOSTO 27 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972- -00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

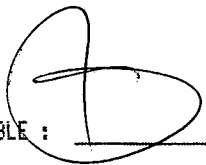
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353156554	26/08/2010	85,505,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 200,000.00

SON: DOSCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 63,304

FECHA : AGOSTO 3 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972- -00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	380476084	02/08/2010	94,210,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL :
			\$ 10,000.00

SDN: DIEZ MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 71,325
FECHA : AGOSTO 27 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117972- -00000-0000

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

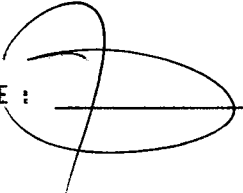
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353156554	26/08/2010	85,505,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 5,000.00

SON: CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

5 Crp. P. 853 (4)

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06/542 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder, otorgado por la compañía CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP., firmado por Michael E. Lee, con fecha Octubre 16, 2006, certificado notarial y Apostilla No. N-558217, escritos en inglés.)

Clarke, Modet & Co. 170

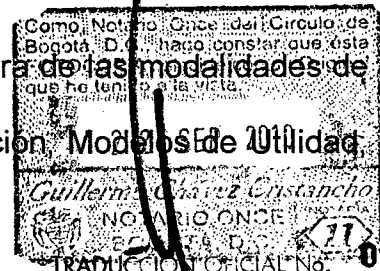
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Yo (nosotros) Michael E. Lee., representante legal de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Delaware y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 10001 Sux Pines Dr. The Woodlands, TX, por el presente por el presente confiero (conferimos) poder especial a favor de a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante 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 la siguiente:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad,



JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, 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.

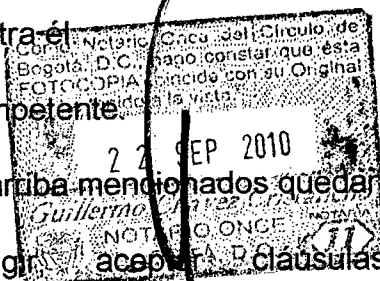
3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, 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 podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.

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, aceptar, cláusulas



compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo 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 (en blanco), hoy día 16 de Octubre, 2006.

Por: (Firmado) Michael E. Lee

Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en El Salvador, México, Estados Unidos de América y Venezuela)

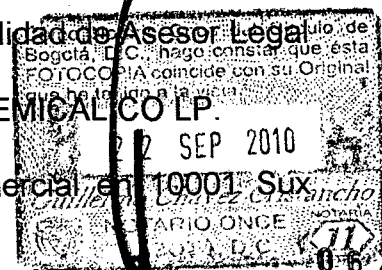
Expedido hoy día 16 de Octubre, 2006, el suscrito Notario CERTIFICA que:

1). Michael E. Lee, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en (ilegible) Texas, suscribió el anterior documento.

2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.

3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Asesor Legal Asistente de la persona jurídica CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP.

4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 10001 Suix



TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Pines Dr. The Woodlands, TX, está debidamente constituida, tiene actualmente existencia legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social.

5) El otorgante tiene en efecto la capacidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) KIM GREGG, Notario Público

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

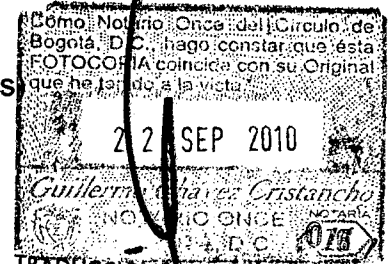
Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia de: 1) la existencia legal de la sociedad, 2) que cumple actualmente con su objeto social, y 3) que la persona o personas que otorgan este poder están facultadas para hacerlo. El Cónsul también certificará que los tuvo a la vista los documentos que prueban y acreditan tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(Sello Notarial a tinta: KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Mi Comisión Vence Agosto 3, 2010)

(Sello Pre-impreso del Estado de Texas)

El Estado de Texas
Secretario de Estado



TRADUCCIÓN OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGL
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

APOSTILLA

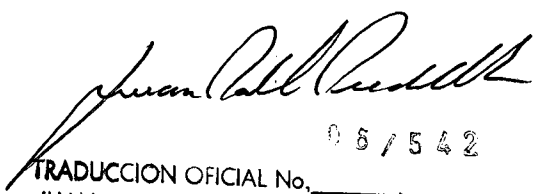
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

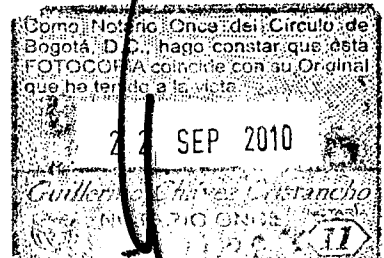
1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. Ha sido firmado por KIM GREGG
3. Obrando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Comisión vence 08-03-10

CERTIFICADA

5. En Austin, Texas
6. Hoy Noviembre 1, 2006
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado Número **N-558217**
9. (Sello) (Sello Pre-impreso del Estado de Texas)
10. (Firma) Firmado
(Firmado) Roger Williams, Secretario de Estado
ST/clk

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.
Bogotá, Diciembre 11, 2005.


951542
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 DIC 11 A 10:53

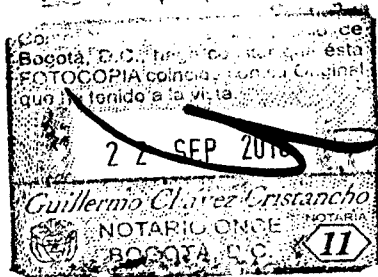
ucs

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

539789
Juan Pineda

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS





P. 853.

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

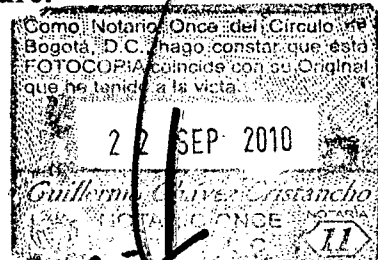
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by KIM GREGG
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of KIM GREGG, Notary Public, State of Texas,
Commission Expires: 08-03-10

CERTIFIED

5. at Austin, Texas
6. on November 1, 2006
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-558217
9. Seal
10. Signature:



Roger Williams

Roger Williams
Secretary of State

TRADUCCION ST/cikl No. 0.6 / 12
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILAR
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



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. 061542
JUAN PABLO PIED AHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signature

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

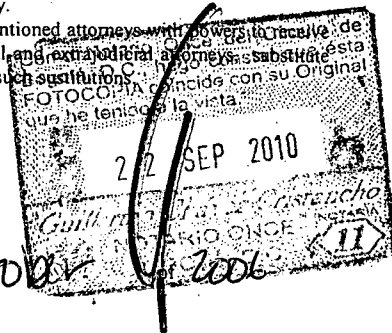
Delaware

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 object 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 to substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.



Granted and signed at

on this

16

day of

October

2006

Michael E. Lee

Assistant General Counsel -- IP

13

TRADUCCION OFICIAL No. 06/5-1-2
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
REC. 718 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los 16 días del mes de Octubre 20006 de
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. Michael E. Lee
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado _____
firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____ está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia asimismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

Guillermo C. ...
NOTARIO PUBLICO
Miguel E. ...
11-15-2000

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 16 day of October, 2006
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Michael E. Lee
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal age and _____ domiciled
in Conroe, Texas set his hand on
the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

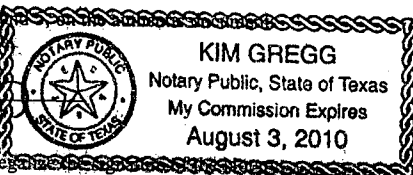
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Assistant General Counsel - IP
of the juridical person Chevron Phillips Chemical Co LP

4. The mentioned juridical person with place of business in 10001 Six Pines Dr The Woodlands TX is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, which for such purpose were exhibited to me.

Kim Gregg
Notary Public



NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____
signed in his presence the foregoing
document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe soportes activadores de alúmina recubierta de sílice, y con composiciones de catalizadores que contienen estos soportes activadores.

- 5 También se proporcionan métodos para preparar soportes activadores de alúmina recubierta de sílice, para preparar composiciones de catalizadores, y para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas.

5 Esta solicitud es una continuación en parte de la
Solicitud de patente U.S. co-pendiente No. 12/052,620,
presentada el 20 de marzo de 2008, la descripción de la cual
se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

En general, la presente invención se relaciona con soportes activadores de alúmina recubierta con sílice tratados químicamente, con composiciones de catalizador que emplean estos soportes, con métodos para preparar los soportes activadores y composiciones de catalizador, con métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, con las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones de catalizador y con artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se relaciona con soportes activadores de alúmina recubierta con sílice tratados químicamente y para catalizar composiciones que emplean tales soportes activadores. Las composiciones de catalizador que contienen soportes activadores de alúmina recubierta con sílice de la presente invención pueden usarse para producir, por ejemplo,

homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares a base de etileno.

En los aspectos de la presente invención, se describen soportes activadores que comprenden por lo menos una alúmina
5 tratada con sílice con por lo menos un anión de extracción de electrones. En general, estas alúminas recubiertas con sílice tienen una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1. Por
10 lo menos un anión de extracción de electrones puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y similares, o cualquier combinación de los mismos. Además, pueden emplearse dos o más aniones de extracción de electrones, ejemplos de los cuales incluyen,
15 pero no se limitan a, fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato, y similares.

También se describen en la presente invención composiciones de catalizador que contienen estos soportes
20 activadores recubiertos con sílice. En un aspecto, la composición de catalizador puede comprender por lo menos un compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno y por lo menos un soporte activador. Por lo menos un soporte activador puede comprender por lo menos una alúmina
25 recubierta de sílice que tiene una relación en peso de

alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, y se trata con por lo menos un anión de extracción de electrones, tal como, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, y
5 similares, o combinaciones de los mismos. Esta composición de catalizador puede comprender además por lo menos un compuesto de organoaluminio. En otros aspectos, la composición de catalizador - que comprende por lo menos un metal de transición o compuesto de metalloceno y por lo menos un
10 soporte activador - puede comprender además por lo menos un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores opcionales apropiados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, o
15 combinaciones de los mismos.

Otra composición de catalizador contemplada en la presente comprende por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno, por lo menos un compuesto de organoaluminio, y por lo menos un soporte activador. Por lo
20 menos un compuesto de organoaluminio puede comprender, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de
25 dietilaluminio o combinaciones de los mismos. Por lo menos un

soporte activador comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, tales como los aniones de extracción de electrones descritos en la presente. La alúmina
5 recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1, en los aspectos de la invención.

Las composiciones de catalizador descritas en la
10 presente pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros y similares. Uno de tales procesos de polimerización de olefinas puede comprender poner en contacto una composición de catalizador de la presente invención con por lo menos un monómero de olefina y
15 opcionalmente por lo menos un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno y por lo menos un soporte activador. Como se describe, por lo
20 menos un soporte activador comprende por lo menos alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones y, en general, la alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1.
25 Otros co-catalizadores, que incluyen compuestos de

organoaluminio, pueden emplearse en este proceso de polimerización de olefinas.

Los polímeros producidos de la polimerización de olefinas, que resultan en homopolímeros, copolímeros y similares, pueden usarse para producir diferentes artículos de manufactura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de soporte activador (A-S) por hora, contra la concentración de MET 1, en unidades de micromoles de MET 1 por gramo del A-S, para el soporte activador de los Ejemplos 1-3.

La Figura 2 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 1 por hora, contra la concentración de MET 1, en unidades de micromoles de MET 1 por gramo de soporte activador (A-S), para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

La Figura 3 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora, contra la concentración de MET 2, en unidades de micromoles de MET 2 por gramo de A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

La Figura 4 presenta una gráfica de la actividad del

catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 2 por hora, contra la concentración de MET 2, en unidades de micromoles de MET 2 por gramo de A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

5 La Figura 5 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por hora, para el sistema de catalizador pre-contactado y el sistema de catalizador que no se pre-contactó del Ejemplo 6.

10 La Figura 6 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora, contra la concentración de MET 3, en unidades de micromoles de MET 3 por gramo de A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 2-3.

15 La Figura 7 presenta una gráfica de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora, contra la concentración de MET 3, en unidades de micromoles de MET 3 por gramo de A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 2-3.

20

DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. Al grado que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente por referencia
25 que se contraponga con la definición o uso proporcionado en

la presente, tomará prioridad la definición o uso proporcionado en la presente.

El término "polímero" se usa en la presente genéricamente para incluir los homopolímeros, copolímeros, 5 terpolímeros, etcétera, de olefina. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por lo tanto, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados 10 de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, 15 puede derivarse de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueron etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante sería categorizado como un copolímero de etileno/1-hexeno.

20 De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un proceso de copolimerización involucraría poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de 25 olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término "co-catalizador" se usa en general en la presente para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición de catalizador. Además, "co-catalizador" también se refiere a
5 otros componentes opcionales de una composición de catalizador que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente. El término "co-catalizador" se usa sin considerar la función real del
10 compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se usa para distinguir tal componente de la composición de catalizador del compuesto de metal de transición o metalloceno.

15 El término "compuesto de fluoroorgano boro" se usa en la presente con su significado acostumbrado para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto de fluoroorgano borato" también tiene su significado usual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de
20 fluoroorgano boro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, en donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se refieren en general y colectivamente como "compuestos de organoboro u organoborato".

El término "producto de contacto" se usa en la presente
25 para describir composiciones en donde los componentes se

ponen en contacto entre sí en cualquier orden, en cualquier manera y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezclado. Además, poner en contacto cualquier componente se
5 puede presentar en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse mediante cualquier método apropiado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas,
10 combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción y similares o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir los productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, el término "poner en
15 contacto" se usa en la presente para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o de otra forma ponerse en contacto de algún otra manera.

El término mezcla "pre-contactada" se usa en la presente
20 para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se pone en contacto durante un primer periodo de tiempo con la primera mezcla que se usa para formar una mezcla "post-contactada" o segunda mezcla de los componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo
25 periodo de tiempo. A menudo, la mezcla pre-contactada

describe una mezcla de compuesto (o compuestos) de metaloceno o de metal de transición, monómero (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un óxido (u óxidos) sólido tratado químicamente, calcinado y el o los compuestos de organoaluminio adicionales, opcionales. La mezcla pre-contactada también puede describir una mezcla de compuesto de metaloceno o compuesto (o compuestos) de metal de transición, compuesto (o compuestos) de organoaluminio y compuesto (o compuestos) de soporte activador que se pone en contacto durante un periodo antes de alimentarse a un reactor de polimerización. De esta manera, pre-contactado describe componentes que se usan para estar en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla post-contactada. Por lo tanto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla pre-contactada y el componente después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, en un aspecto de esta invención, es posible que un compuesto de organoaluminio pre-contactado, una vez que se pone en contacto con un metaloceno y un monómero de olefina, tenga que reaccionar para formar por lo menos un compuesto, formulación o estructura químico diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla pre-contactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio pre-

contactado se describe como comprendiendo un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla pre-contactada.

Además, la mezcla pre-contactada puede describir una
5 mezcla de compuesto(s) de metalloceno o metal de transición y
compuesto(s) de organoaluminio, antes de poner en contacto
esta mezcla con el óxido(s) sólido tratado químicamente,
calcinado. Esta mezcla pre-contactada también puede describir
una mezcla de compuesto(s) de metalloceno, monómero(s) de
10 olefina y óxido(s) sólido tratado químicamente, calcinado,
antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un
compuesto o compuestos de co-catalizador de organoaluminio.

De manera similar, el término mezcla "post-contactada"
se usa en la presente para describir una segunda mezcla de
15 componentes de catalizador que se ponen en contacto durante
un segundo periodo de tiempo y un constituyente del cual es
la mezcla "pre-contactada" o primera mezcla de componentes de
catalizador que se pusieron en contacto durante un primer
periodo de tiempo. Por ejemplo, el término mezcla "post-
20 contactada" se usa en la presente para describir la mezcla de
compuesto(s) de metalloceno o metal de transición, monómero(s)
de olefina y óxido(s) sólido tratado químicamente, calcinado
formada del contacto de la mezcla pre-contactada de una
porción de estos componentes con cualesquiera componentes
25 adicionales adicionados para hacer la mezcla post-contactada.

Por ejemplo, el componente adicional agregado para hacer la mezcla post-contactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla pre-contactada como se describe en la presente. Por lo tanto, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla post-contactada y el componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término "metalloceno", como se usa en la presente, describe un compuesto que comprende por lo menos un radical de tipo cicloalcadienilo η^3 a η^5 , en donde los radicales de cicloalcadienilo η^3 a η^5 incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, que incluyen derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de éstos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados, tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido y similares. En algunos contextos, el metalloceno

se refiere para simplificar cómo el "catalizador" de la misma manera que el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. Metaloceno también se usa en la presente para
5 abarcar los compuestos de mono-ciclopentadienilo o mitad sándwich, así como los compuestos que contienen por lo menos un anillo de ciclodienilo y los compuestos que contienen ligandos de boratabenceno. Además, metaloceno también se usa en la presente para abarcar los compuestos de metaloceno
10 dinucleares, es decir, compuestos que comprenden dos radicales de metaloceno unidos por un grupo de conexión, tal como un grupo alqueno que resulta de una reacción de metátesis de olefina o una versión saturada que resulta de la hidrogenación o derivación. A menos que se especifique lo
15 contrario, se usan las siguientes abreviaciones: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo y Flu para fluorenilo.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador" y similares, no dependen del producto o la composición real que resulta del contacto o
20 reacción de los componentes de la composición/mezcla, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador, el compuesto de metaloceno o metal de transición, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla pre-contactada o el óxido sólido tratado
25 químicamente, después de combinar estos componentes. Por lo

tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador" y similares, pueden incluir las composiciones heterogéneas y las composiciones homogéneas.

5 Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador", "óxido sólido tratado" y similares, se usan en la presente para describir un óxido inorgánico, sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y que se
10 ha tratado con un componente de extracción de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente de extracción de electrones es típicamente un compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones. De esta manera, el óxido sólido tratado químicamente comprende un producto de
15 contacto calcinado de por lo menos un óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende por lo menos un óxido sólido, ácido, ionizante. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para
20 implicar que estos componentes son inertes y tales componentes no deberían construirse como un componente inerte de la composición de catalizador.

Aunque cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente
25 pueden usarse en la práctica o prueba de la invención, se

describen en la presente los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente se incorporan por referencia con el propósito de describir y exponer, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, las cuales podrían usarse en conjunto con la invención descrita actualmente. Las publicaciones descritas a través del texto se proporcionan exclusivamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente será construed como una admisión de que los inventores no tienen el derecho de antedatar tal descripción en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general o específica presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de un grupo particular de sustituyentes. La estructura general o específica también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en las formas enantioméricas o racémicas, así como las mezclas de los estereoisómeros, como sería reconocido por un experimentado en la técnica.

Los solicitantes describen diferentes tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no

se limitan a, un intervalo de un número de átomos de carbono, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de áreas superficiales, un intervalo de volúmenes de poro, un intervalo de tamaños
5 específicos, un intervalo de actividades de catalizador, etcétera. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, los solicitantes intentan describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar razonablemente, incluyendo
10 los puntos terminales del intervalo, así como cualesquiera sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos abarcados en la presente. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican una relación en peso de alúmina a sílice en una alúmina recubierta de sílice, los solicitantes intentan
15 describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar, consistente con la descripción en la presente. Como una descripción, tal relación en peso de alúmina a sílice en una alúmina recubierta de sílice está en un intervalo de aproximadamente
20 1:1 a aproximadamente 100:1, los solicitantes intentan mencionar que la relación en peso puede seleccionarse de aproximadamente 1:1, aproximadamente 1.1:1, aproximadamente 1.2:1, aproximadamente 1.3:1, aproximadamente 1.4:1, aproximadamente 1.5:1, aproximadamente 1.6:1, aproximadamente
25 1.7:1, aproximadamente 1.8:1, aproximadamente 1.9:1,

aproximadamente 2:1, aproximadamente 2.1:1, aproximadamente
 2.2:1, aproximadamente 2.3:1, aproximadamente 2.4:1,
 aproximadamente 2.5:1, aproximadamente 2.6:1, aproximadamente
 2.7:1, aproximadamente 2.8:1, aproximadamente 2.9:1,
 5 aproximadamente 3:1, aproximadamente 3.1:1, aproximadamente
 3.2:1, aproximadamente 3.3:1, aproximadamente 3.4:1,
 aproximadamente 3.5:1, aproximadamente 3.6:1, aproximadamente
 3.7:1, aproximadamente 3.8:1, aproximadamente 3.9:1,
 aproximadamente 4:1, aproximadamente 4.1:1, aproximadamente
 10 4.2:1, aproximadamente 4.3:1, aproximadamente 4.4:1,
 aproximadamente 4.5:1, aproximadamente 4.6:1, aproximadamente
 4.7:1, aproximadamente 4.8:1, aproximadamente 4.9:1,
 aproximadamente 5:1, aproximadamente 5.1:1, aproximadamente
 5.2:1, aproximadamente 5.3:1, aproximadamente 5.4:1,
 15 aproximadamente 5.5:1, aproximadamente 5.6:1, aproximadamente
 5.7:1, aproximadamente 5.8:1, aproximadamente 5.9:1,
 aproximadamente 6:1, aproximadamente 6.5:1, aproximadamente
 7:1, aproximadamente 7.5:1, aproximadamente 8:1,
 aproximadamente 8.5:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente
 20 9.5:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 11:1,
 aproximadamente 12:1, aproximadamente 13:1, aproximadamente
 14:1, aproximadamente 15:1, aproximadamente 16:1,
 aproximadamente 17:1, aproximadamente 18:1, aproximadamente
 19:1, aproximadamente 20:1, aproximadamente 30:1,
 25 aproximadamente 40:1, aproximadamente 50:1, aproximadamente

60:1, aproximadamente 70:1, aproximadamente 80:1, aproximadamente 90:1, aproximadamente 95:1, aproximadamente 96:1, aproximadamente 97:1, aproximadamente 98:1, aproximadamente 99:1 o aproximadamente 100:1. Además, la

5 relación en peso puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1 (por ejemplo, la relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1), y éste también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 1:1 a

10 aproximadamente 100:1 (por ejemplo, la relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 1.8:1 a aproximadamente 12:1 o de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 40:1). Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente deberían interpretarse de una manera similar a este ejemplo.

15 Los solicitantes reservan el derecho de estipular o excluir cualesquiera miembros individuales de cualquier grupo, incluyendo cualesquiera sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que puedan reivindicarse de acuerdo con un intervalo o de cualquier manera similar, si

20 por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, representar una referencia que los solicitantes pudieran desconocer en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes reservan el derecho de estipular o

25 excluir cualesquiera sustituyentes individuales, análogos,

compuestos, ligandos, estructuras o grupos de los mismos, o cualesquiera miembros de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, para
5 representar una referencia que los solicitantes podrían desconocer en cualquier momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "una", y "el, la" se pretende que incluyen las alternativas plurales, por ejemplo, por lo menos
10 uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" se entiende que abarca uno o mezclas de combinaciones de más de uno, soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente.

15 Mientras que las composiciones y métodos se describen en términos de "comprender" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente de" o "consistir de" los diferentes componentes o etapas. Por ejemplo, una composición de catalizador en un
20 aspecto de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente de; o alternativamente, puede consistir de; (i) por lo menos un compuesto de metal de transición o metaloceno, (ii) por lo menos un soporte activador y (iii) por lo menos un compuesto
25 de organoaluminio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En general, la presente invención se relaciona con soportes activadores de alúmina recubierta de sílice tratados químicamente, con composiciones de catalizador que emplean
5 estos soportes, con métodos para preparar los soportes activadores y composiciones de catalizador, con métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, con resinas poliméricas producidas usando las composiciones de catalizador y con artículos producidos
10 usando estas resinas poliméricas.

En particular, la presente invención se relaciona con soportes activadores de alúmina recubierta de sílice tratados químicamente y con composiciones de catalizador que emplean tales soportes activadores. Las composiciones de
15 catalizadores que contienen los soportes de alúmina recubierta de sílice de la presente invención pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros a base de etileno.

20

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR

Las composiciones de catalizador descritas en la presente emplean por lo menos un soporte activador de alúmina recubierto de sílice. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de
25 catalizador que comprende:

(a) por lo menos un compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno; y

(b) por lo menos un soporte activador.

Por lo menos un soporte activador comprende por lo menos
5 una alúmina recubierta de sílice que tiene una relación en
peso de alúmina a sílice que oscila de aproximadamente a
aproximadamente 100:1, que se trata con por lo menos un anión
de extracción de electrones. Por lo menos un anión de
extracción de electrones puede comprender, por ejemplo,
10 fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato,
sulfato y similares, o combinaciones de los mismos. Esta
composición de catalizador puede comprender además por lo
menos un compuesto de organoaluminio. Estas composiciones de
catalizador pueden usarse para producir poliolefinas -
15 homopolímeros, copolímeros, y similares - para una variedad
de aplicaciones de uso final.

De acuerdo con éste y otros aspectos de la presente
invención, se contempla que las composiciones de catalizador
descritas en la presente pueden contener más de un compuesto
20 de metal de transición y/o más de un compuesto de metalloceno
y/o más de un soporte activador. Además, se contempla más de
un compuesto de organoaluminio.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona
una composición de catalizador que comprende por lo menos un
25 compuesto de metal de transición o metalloceno, por lo menos

un soporte activador y, opcionalmente, por lo menos un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición de catalizador está sustancialmente libre de compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición de catalizador 5 tiene una actividad de catalizador, que se describirá a continuación, en ausencia de estos co-catalizadores adicionales u opcionales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden 10 emplearse co-catalizadores opcionales. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metalloceno o metal de transición y por lo menos un soporte activador, puede comprender además por lo menos un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores apropiados en 15 este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares, o combinaciones de los mismos. Puede estar presente más de un co-catalizador en la composición de catalizador.

20 Otra composición de catalizador contemplada en la presente comprende:

- (a) por lo menos un compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno;
- (b) por lo menos un soporte activador; y
- 25 (c) por lo menos un compuesto de organoaluminio.

Por lo menos un soporte activador comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones. Por lo menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1, es este aspecto de la invención. Por lo menos un anión de extracción de electrones puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y similares, o combinaciones de los mismos. A menudo, por lo menos un compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención que comprenden por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno y por lo menos un soporte activador de alúmina recubierto de sílice tratado químicamente pueden comprender además por lo menos un soporte activador adicional u opcional. Por ejemplo, los soportes activadores opcionales, tales como 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 bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, y similares, o combinaciones de las mismas, pueden emplearse en las composiciones de catalizador descritas en la presente. Si el soporte activado adicional u opcional es una sílice-alúmina tratada químicamente, este material es diferente de las alúminas recubiertas con sílice de la presente invención, que se describirá a continuación en detalle. También pueden estar presentes uno o más compuestos de organoaluminio en la composición de catalizador.

En otro aspecto, una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno y por lo menos un soporte activador de alúmina recubierto de sílice - y opcionalmente, por lo menos un compuesto de organoaluminio - pueden comprender además por lo menos un soporte activador adicional u opcional, en donde por lo menos un soporte activador opcional comprende por lo menos un óxido sólido tratado con por lo menos un anión de extracción de electrones. Por lo menos un óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, cualquier óxido mezclado de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y por lo menos un anión de extracción de electrones puede comprender sulfato, bisulfato,

fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato o cualquier combinación de los mismos.

5 Además, los soportes activadores de esta invención pueden comprender un metal o ión metálico tal como, por ejemplo, zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

10 En aún otro aspecto, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender además uno o más soportes activadores opcionales seleccionados de un mineral de arcilla, una arcilla de pilar, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un
15 mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado y similares, o combinaciones de estos materiales. Los materiales de soporte activador adicionales u opcionales se describirán en mayor
20 detalle a continuación.

 En un aspecto, la presente invención abarca una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno y por lo menos un soporte activador. Por lo menos un soporte activador puede
25 comprender por lo menos una alúmina recubierta con sílice

tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones. La relación en peso de alúmina a sílice en por lo menos una alúmina recubierta de sílice puede oscilar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, de
5 aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 100:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1. Esta composición de catalizador puede comprender además por lo menos un compuesto de organoaluminio. Además, esta composición de
10 catalizador puede comprender además por lo menos un co-catalizador opcional, en donde por lo menos un co-catalizador opcional es por lo menos un compuesto de aluminoxano, por lo menos un compuesto de organoboro u organoborato, por lo menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los
15 mismos.

Esta invención abarca además los métodos para elaborar estas composiciones de catalizador, tal como, por ejemplo, poner en contacto los componentes del catalizador respectivo en cualquier orden o secuencia.

20 Por lo menos un compuesto de metal de transición y/o compuesto de metalloceno pueden pre-contactarse con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero olefínico que va a polimerizarse, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de
25 poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un soporte

activador. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto (o compuestos) de metal de transición y/o metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio oscila típicamente de un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de pre-contacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

10 Alternativamente, el proceso de pre-contacto se lleva a cabo en etapas múltiples, en lugar de una sola etapa, en la que se preparan las mezclas múltiples, comprendiendo cada una un grupo diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, por lo menos dos componentes catalizadores se ponen en
15 contacto formando una primera mezcla, seguido del contacto de la primera mezcla con por lo menos otro componente catalizador que forma una segunda mezcla, etcétera.

Las etapas de pre-contacto múltiples pueden llevarse a cabo en un sólo recipiente o en recipientes múltiples.
20 Además, las etapas de pre-contacto múltiples pueden llevarse a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo o una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalizadores puede formarse en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera
25 mezcla más un componente de catalizador adicional puede

formarse en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se coloca típicamente corriente abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalizadores puede dividirse y usarse en diferentes tratamientos de pre-contacto. Como un ejemplo, parte de un componente catalizador se alimenta en un primer recipiente de pre-contacto para pre-contactar con por lo menos otro componente catalizador, mientras que el resto del mismo componente catalizador se alimenta en un segundo recipiente de pre-contacto para pre-contactar con por lo menos otro componente catalizador, o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El pre-contacto se puede llevar a cabo en un equipo apropiado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, diferentes dispositivos de mezclado estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diferentes componentes catalizadores (por ejemplo, compuesto de metal de transición o metalloceno, soporte activador, co-catalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras que la reacción de polimerización está procediendo. De manera alternativa, cualquier de dos o más de estos componentes catalizadores pueden pre-contactarse

en un recipiente antes de entrar a la zona de reacción. Esta etapa de pre-contacto puede ser continua, en donde el producto pre-contactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un proceso por etapas o por lotes en el que un lote de producto pre-contactado se adiciona para hacer una composición de catalizador. Esta etapa de pre-contacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar de unos cuantos segundos hasta tanto como varios días o más. En este aspecto, la etapa de pre-contacto continuo en general dura de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de pre-contacto continuo dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla pre-contactada del compuesto(s) de metal de transición y/o metalloceno, monómero(s) de olefina y co-catalizador(es) de organoaluminio se pone en contacto con el soporte(s) activador(es), esta composición (con la adición del soporte activador) se llama la "mezcla post-contactada)". La mezcla post-contactada permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. En general, los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y el soporte activador oscilan de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de post-contacto puede estar en un intervalo de

aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora. La etapa de pre-contacto, la etapa de post-contacto o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero comparado con la misma composición de catalizador que se prepara sin pre-contactar o post-contactar. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de pre-contacto ni una etapa de post-contacto.

La mezcla post-contactada puede calentarse a una temperatura y durante un periodo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla pre-contactada y el soporte activador, de modo que una porción de los componentes de la mezcla pre-contactada se inmoviliza, adsorbe o deposita en la misma. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla post-contactada en general se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 0°F (-17.7°C) y aproximadamente 150°F (65.55°C) o de aproximadamente 40°F (4.44°C) a aproximadamente 95°F (35°C).

En otro aspecto, un metaloceno, un organoaluminio y un soporte activador pueden pre-contactarse durante un periodo de tiempo antes de ponerse en contacto con la olefina que va a polimerizarse en el reactor, como se demuestra en el Ejemplo 6 que sigue.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de las moles del compuesto de metal de transición o metaloceno a las moles de compuesto de organoaluminio en una composición de catalizador en general está en un intervalo de

aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10,000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000. Aún en otro aspecto, la relación molar de las moles de compuesto de metaloceno o metal de transición a las moles de compuesto de organoaluminio está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de las moles totales de compuesto (o compuestos) de metal de transición y/o metaloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio en la mezcla pre-contactada y la mezcla post-contactada combinadas, si se emplean etapas de pre-contacto y/o post-contacto.

Cuando se usa una etapa de pre-contacto, la relación molar de las moles totales del monómero de olefina a las moles totales del compuesto(s) de metal de transición y/o metaloceno en la mezcla pre-contactada está típicamente en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100,000:1. Las moles totales de cada componente se usan en esta relación para representar los aspectos de esta invención, en donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metal de transición y/o metaloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1,000:1 en otro aspecto de la invención.

En general, la relación en peso del compuesto de

organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del metal de transición o metalloceno al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Si se emplea más de un compuesto de metal de transición y/o metalloceno y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100,000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10,000. Incluso en otro aspecto, la relación en peso del compuesto(s) de metal de transición y/o metalloceno al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Incluso en otro aspecto de esta invención, la concentración del metal de transición o metalloceno, en unidades de micromoles del metal de transición o metalloceno por gramo de soporte activador, puede estar en un intervalo

de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 150. Si se emplea más de un metal de transición y/o metaloceno y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la concentración
5 del metal de transición y/o metaloceno, en unidades de micromoles del metal de transición y/o metaloceno por gramo del soporte activador, puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 120, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 100, de aproximadamente 5
10 a aproximadamente 80, de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40. En aún otro aspecto, la concentración del metal de transición y/o metaloceno, en unidades de micromoles del metal de transición y/o metaloceno por gramo del soporte activador, está en un
15 intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 1 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 12.

De acuerdo con algunos aspectos de esta invención, los
20 compuestos de aluminoxano no se requieren para formar la composición de catalizador. De esta manera, la polimerización procede en ausencia de aluminoxanos. Por lo tanto, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte activador en ausencia de
25 aluminoxanos. Mientras que no se pretende ser relacionado por

la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio no activa probablemente un catalizador de metal de transición o metalloceno de la misma manera que como un compuesto de organoaluminóxano.

5 Además, en algunos aspectos, los compuestos de organoboro y organoborato no se requieren para formar una composición de catalizador de esta invención. Sin embargo, los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, 10 pueden usarse en otras composiciones de catalizador contempladas y abarcadas dentro de la presente invención. Aquí, los co-catalizadores, tales como compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de los mismos, pueden emplearse 15 con el compuesto de metal de transición y/o metalloceno, y ya sea en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, una composición de catalizador puede comprender por lo menos un 20 compuesto de metal de transición o metalloceno, y por lo menos un soporte activador. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, una composición de catalizador puede comprender por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno, por lo menos un soporte activador y por lo menos 25 un compuesto de organoaluminio. Las composiciones de

catalizador en estos y otros aspectos de la presente invención tienen, en general, una actividad de catalizador mayor de aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., conforme el contexto lo requiera) por gramo de soporte activador por hora (abreviado gPE/gA-S/hr). En otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser mayor de aproximadamente 200, mayor de aproximadamente 300, mayor de aproximadamente 400 o mayor de aproximadamente 500 gPE/gA-S/hr. En aún otro aspecto, las composiciones del catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad de catalizador mayor de aproximadamente 750, mayor de aproximadamente 1000 o mayor de aproximadamente 1500 gPE/gA-S/hr. La actividad del catalizador puede ser mayor de aproximadamente 2000, mayor de aproximadamente 4000 o mayor de aproximadamente 5000 gPE/gA-S/hr, en algunos aspectos de esta invención. La actividad del catalizador se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión del reactor de 420 psig. La presión del reactor se controla ampliamente por la presión del monómero, por ejemplo, la presión de etileno, pero otros contribuidores a la presión del reactor pueden incluir el hidrógeno gaseoso (por ejemplo, si se usa hidrógeno), vapor de isobutano y comonómero gaseoso o vapor (por ejemplo, si se usa un comonómero).

Asimismo, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden tener una actividad catalítica mayor de aproximadamente 5000 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., conforme el contexto lo requiera) por gramo de compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno por hora (abreviado gPE/gMET/hr). Por ejemplo, la actividad del catalizador puede ser mayor de aproximadamente 10,000, mayor de aproximadamente 25,000 o mayor de aproximadamente 50,000 gPE/gMET/hr. En otro aspecto, las composiciones del catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad catalítica mayor de aproximadamente 75,000, mayor de aproximadamente 100,000 o mayor de aproximadamente 150,000 gPE/gMET/hr. Incluso en otro aspecto de esta invención, la actividad del catalizador puede ser mayor de aproximadamente 200,000, mayor de aproximadamente 300,000, mayor de aproximadamente 400,000 o mayor de aproximadamente 500,000 gPE/gMET/hr. Esta actividad catalítica se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 420 psig.

Las composiciones del catalizador que emplean soportes activadores de alúmina recubierta de sílice - por ejemplo, alúmina recubierta con sílice fluorada - pueden resultar en aumentos significativos en la actividad catalítica, por

ejemplo, comparado con un soporte activador de sílice-alúmina convencional - por ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en peso de alúmina a sílice menor de 1:1 (por ejemplo, de aproximadamente 0.05:1 a aproximadamente 5 0.25:1). Estas actividades catalíticas pueden compararse con sobre una base de "por gramo de soporte activador" o sobre una base de "por gramo de metal de transición o metalloceno". En un aspecto, la actividad catalítica de una composición de catalizador de presente invención es por lo menos dos veces 10 la de una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional (es decir, a las mismas condiciones de reacción, usando los mismos otros componentes catalíticos, el mismo tratamiento químico aniónico, etc.). En otro aspecto, la actividad de una 15 composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierto de sílice (con una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 100:1) puede ser de por lo menos aproximadamente 3 veces, por lo menos 20 aproximadamente 4 veces, por lo menos aproximadamente 5 veces, por lo menos aproximadamente 6 veces, o por lo menos aproximadamente 7 veces la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina (que tiene una relación en peso de alúmina a 25 sílice en un intervalo de, por ejemplo, aproximadamente

0.05:1 a aproximadamente 0.25:1). En aún otro aspecto, la actividad catalítica de una composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierto con sílice puede ser de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 100 veces la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina. Aún en otro aspecto, la actividad catalítica de una composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierto con sílice puede ser de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 80 veces; alternativamente, de aproximadamente 3 veces a aproximadamente 60 veces; alternativamente, de aproximadamente 3 veces a aproximadamente 40 veces; o alternativamente, de aproximadamente 4 veces a aproximadamente 20 veces; la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina.

Como se describe en la presente, cualquier combinación del compuesto de metalloceno o metal de transición, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio y el monómero olefínico, puede pre-contactarse en algunos aspectos de esta invención. Cuando cualquier pre-contacto se presenta con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de pre-contacto sea el mismo que la olefina a polimerizarse. Además, cuando se emplea una etapa de pre-contacto entre cualquier combinación de los componentes de

catalizador durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla pre-contactada puede usarse en una etapa de post-contacto subsecuente entre cualquier otra combinación de los componentes del catalizador durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, un compuesto de metalloceno, un compuesto de organoaluminio y 1-hexeno pueden usarse en una etapa de pre-contacto durante un primer periodo de tiempo, y esta mezcla pre-contactada después puede ponerse en contacto con un óxido sólido tratado químicamente para formar una mezcla post-contactada que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de pre-contacto, entre cualquier combinación del compuesto de metal de transición o metalloceno, el monómero olefínico, el soporte activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla post-contactada se deja opcionalmente mantenerse en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y cualesquiera componentes de catalizador restantes es de aproximadamente 1

minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 0.1 hora a aproximadamente 1 hora.

SOPORTES ACTIVADORES DE ALÚMINA RECUBIERTA CON SÍLICE

5 Los soportes activadores de la presente invención comprenden alúminas recubiertas con sílice, y estos materiales comprenden una matriz de alúmina que está recubierta, o parcialmente recubierta, con una capa de sílice. En general, estas alúminas recubiertas con sílice
10 tienen un alto contenido de alúmina, es decir, una relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta con sílice mayor de aproximadamente 1:1. Los soportes activadores de alúmina recubierta de sílice proporcionados en esta invención pueden comprender por lo menos una alúmina
15 recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, por lo menos una alúmina recubierta de sílice que tiene una relación en peso de alúmina a sílice que oscila, en general, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1. Por lo menos un anión de extracción de
20 electrones comprende típicamente fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y similares, pero también pueden emplearse combinaciones de dos o más de estos aniones.

 En un aspecto de esta invención, la relación en peso de
25 alúmina a sílice en la alúmina recubierta de sílice puede

estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, o de aproximadamente 1.2:1 a aproximadamente 25:1. En otro aspecto, la relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta de sílice está en un intervalo de aproximadamente 1.1:1 a aproximadamente 100:1; 5
alternativamente, de aproximadamente 1.1:1 a aproximadamente 75:1; alternativamente, de aproximadamente 1.3:1 a aproximadamente 50:1; alternativamente, de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 20:1; o 10
alternativamente, de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 15:1. Aún en otro aspecto, la relación en peso de alúmina a sílice está en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, de 15
aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1. Por ejemplo, la relación en peso de alúmina a sílice en una alúmina recubierta de sílice puede estar en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1, de 20
aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 10:1. La relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta de sílice puede ser de aproximadamente 2.1:1 a aproximadamente 9:1, de aproximadamente 2.2:1 a aproximadamente 8:1, o de 25
aproximadamente 2.3:1 a aproximadamente 6:1, en otros

55

aspectos descritos en la presente.

Las alúminas recubiertas de sílice de alto contenido de alúmina de la presente invención, en general, tienen áreas superficiales que oscilan de aproximadamente 100 a
5 aproximadamente 1000 m²/g. En algunos aspectos, el área superficial cae dentro de un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 750 m²/g, por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m²/g. El área superficial de la alúmina recubierta de sílice puede oscilar de aproximadamente
10 250 a aproximadamente 500 m²/g en otro aspecto de esta invención. Las alúminas recubiertas de sílice de alto contenido de alúmina que tienen áreas superficiales de aproximadamente 300 m²/g, aproximadamente 350 m²/g, aproximadamente 400 m²/g, o aproximadamente 450 m²/g, pueden
15 emplearse en aspectos de esta invención.

El volumen de poro de las alúminas recubiertas de sílice es en general mayor de aproximadamente 0.5 mL/g. A menudo, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 0.75 mL/g, o mayor de aproximadamente 1 mL/g. En otro aspecto, el volumen
20 de poro es mayor de aproximadamente 1.2 mL/g. En aún otro aspecto, el volumen de poro cae dentro de un intervalo de aproximadamente 0.5 mL/g a aproximadamente 1.8 mL/g, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0.8 mL/g a aproximadamente 1.7 mL/g, o de aproximadamente 1 mL/g a
25 aproximadamente 1.6 mL/g.

En general, las alúminas recubiertas de sílice descritas en la presente tienen tamaños de partícula promedios que oscilan de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula promedio cae dentro de un intervalo de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio de las alúminas recubiertas de sílice puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 micrómetros.

Las alúminas recubiertas de sílice de la presente invención pueden producirse usando los diferentes métodos, que incluyen los descritos en la patente U.S. No. 5,401,820, que se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. En un aspecto de esta invención, un método apropiado para producir una alúmina recubierta de sílice puede comprender las siguientes etapas:

(i) proporcionar por lo menos una fuente de alúmina, comprendiendo por lo menos una fuente de alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de los mismos.

(ii) poner en contacto por lo menos una fuente de alúmina con una solución o suspensión que comprende por lo menos un solvente y por lo menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice con la calcinación;

(iii) depositar un recubrimiento de por lo menos un compuesto que contiene silicio en por lo menos una porción de por lo menos una fuente de alúmina; y

(iv) remover el solvente.

5 Las fuentes de alúmina para las alúminas recubiertas de sílice pueden incluir, pero no se limitan a, una alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de los mismos.

En una etapa del proceso para producir una alúmina
10 recubierta de sílice, la fuente (o fuentes) de alúmina se pone en contacto con una solución o suspensión que comprende por lo menos un solvente y por lo menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice con la calcinación. La fuente de alúmina puede humectarse o secarse antes de esta
15 etapa de contacto. Aunque no se limita a ningún solvente particular, los solventes apropiados para la solución o suspensión (por ejemplo, dispersión, emulsión, etcétera) pueden incluir, por ejemplo, agua y solventes orgánicos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y otros
20 hidrocarburos, acetona, alcoholes y similares, o combinaciones de los mismos.

Puede usarse uno o más compuestos que contienen silicio para producir un recubrimiento de sílice, por ejemplo, un recubrimiento parcial en la alúmina, un recubrimiento
25 completo sobre la alúmina, etc. En general, el compuesto que

contiene silicio es un material que es capaz de producir o liberar sílice una vez que se calcina, y tales materiales pueden incluir, pero non se limitan a, sílice, silicato de sodio, silicato de potasio, SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OEt})_4$,
5 polímeros de siloxano, coloides de sílice, ácido silícico y similares, o combinaciones de los mismo.

En algunos aspectos, un recubrimiento del compuesto que contiene silicio se deposita en por lo menos una porción de la fuente de alúmina, y se remueve el solvente. El solvente
10 puede removerse antes de, o durante, una etapa de calcinación subsecuente. La alúmina recubierta puede calcinarse antes y/o durante y/o después de que la alúmina recubierta se pone en contacto con una fuente de anión de extracción de electrones. El resultado de este proceso es un recubrimiento de sílice
15 sobre la alúmina, es decir, un recubrimiento parcial o un recubrimiento completo.

Debería observarse que las alúminas recubiertas de sílice descritas en la presente son diferentes de los óxidos sólidos de sílice-alúmina convencionales (por ejemplo, óxidos
20 mezclados), en términos de la morfología y los procesos usados para producir los materiales respectivos. Como se observó anteriormente, las alúminas recubiertas de sílice de la presente invención tienen un alto contenido de alúmina (por ejemplo a relación en peso de alúmina a sílice en un
25 intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1) y

un recubrimiento de sílice (por ejemplo, parcial, completo) sobre una matriz de alúmina. Las sílices-alúminas son materiales conocidos que tienen típicamente un relación en peso de alúmina a sílice menor de 1:1, y usualmente en un intervalo de aproximadamente 0.05:1 a aproximadamente 0.25:1, como se ilustra en el siguiente Ejemplo 1. Tales materiales de sílice-alúmina no son las alúminas recubiertas de sílice inventivas de la presente invención. Se cree que los óxidos mezclados de sílice-alúmina pueden prepararse por métodos de co-gelificación o co-precipitación, que pueden resultar en una matriz mezclada de sílice y alúmina (por ejemplo, un óxido mezclado) o impregnando una matriz de sílice con iones de aluminio o alúmina. La morfología resultante es diferente de una matriz de alúmina con un recubrimiento de sílice total o parcial.

El componente de extracción de electrones usado para tratar el óxido sólido de alúmina recubierta de sílice puede ser cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido con el tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con por lo menos un anión de extracción de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente de extracción de electrones es un anión de extracción de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para tal

anión. Ejemplos de los aniones de extracción de electrones apropiados incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, 5 triflato, fluorozirconato, fluorotitanato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones de extracción de electrones también pueden emplearse en la presente invención. Se contempla que el anión 10 de extracción de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, por lo menos un anión de extracción de electrones puede comprender 15 fluoruro o, alternativamente, puede comprender sulfato.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se contempla un soporte activador que comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones. En este aspecto, por lo 20 menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1; alternativamente, de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 100:1; alternativamente, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25 20:1; o alternativamente, de aproximadamente 2:1 a

aproximadamente 12:1. También, en este aspecto, por lo menos un anión de extracción de electrones puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos; 5
alternativamente, puede comprender cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, puede comprender cloruro, bromuro, fosfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, puede comprender cloruro; alternativamente, 10
puede comprender bromuro; alternativamente, puede comprender fosfato; o alternativamente, puede comprender sulfato.

Cuando el componente de extracción de electrones comprende una sal de un anión de extracción de electrones, el contraión o catión de tal sal puede seleccionarse de 15
cualquier catión que permite que la sal revierta o se descomponga nuevamente al ácido durante la calcinación. Los factores que dictaminan la conveniencia de la sal particular para servir como una fuente para el anión de extracción de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de 20
la sal en el solvente deseado, la carencia de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento iónico entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión y similares, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de los cationes apropiados en la sal del 25
anión de extracción de electrones incluyen, pero no se

limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquillfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$ y similares.

Además, las combinaciones de dos o más diferentes aniones de extracción de electrones, en proporciones
5 variadas, pueden usarse para dimensionar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes de extracción de electrones pueden ponerse en contacto con el o los materiales de óxidos simultánea o individualmente y en cualquier orden que proporciona la
10 acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos de fuente aniónica de extracción de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Aquí, en los aspectos de esta invención, un soporte activador puede comprender una
15 alúmina recubierta de sílice tratada con por lo menos dos aniones de extracción de electrones. En general, los aniones de extracción de electrones pueden seleccionarse de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y similares. Por lo tanto, por lo menos dos aniones de
20 extracción de electrones pueden comprender fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato, en algunos aspectos de esta invención.

De esta manera, un ejemplo de un proceso mediante el
25 cual una alúmina recubierta de sílice tratada químicamente

puede prepararse es como sigue: el óxido sólido seleccionado (o una combinación de óxidos) se pone en contacto con un primer compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para formar una primera mezcla; esta primera
5 mezcla se calcina y luego se pone en contacto con un segundo compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla luego se calcina para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuestos de la fuente aniónica de
10 extracción de electrones son compuestos iguales o diferentes, que comprenden los mismos o diferentes aniones (por ejemplo, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, etc.).

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se contempla un soporte activador que comprende por lo menos una
15 alúmina recubierta de sílice tratada con por lo menos dos aniones de extracción de electrones. En este aspecto, por lo menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, alternativamente, de
20 aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 100:1; alternativamente, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1 o alternativamente, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1. También, en este aspecto, por lo menos
25 fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato,

cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato;
alternativamente, puede comprender fluoruro y fosfato;
alternativamente, puede comprender fluoruro y sulfato;
alternativamente, puede comprender cloruro y fosfato;
5 alternativamente, puede comprender cloruro y sulfato;
alternativamente, puede comprender triflato y sulfato; o
alternativamente, puede comprender triflato y fosfato.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención,
una alúmina recubierta de sílice tratada químicamente puede
10 tratarse con una fuente metálica, que incluye sales
metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen
metales. Ejemplos no limitantes del metal o ión metálico
pueden incluir zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre,
galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio, y similares, o
15 combinaciones de los mismos. Puede usarse cualquier método de
impregnación del óxido sólido con un metal. El método
mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente
metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal,
puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-
20 gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y
similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede
adicionarse o impregnarse en el óxido sólido en forma de
solución, y convertirse subsecuentemente en el metal
soportado una vez la calcinación. Por lo tanto, la alúmina
25 recubierta de sílice o alúmina recubierta de sílice tratada

químicamente pueden comprender además un metal o ión metálico que comprende zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc a menudo
5 se usa para impregnar el óxido sólido debido a que puede proporcionar una actividad catalítica mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metales antes, después o en el
10 mismo momento que el óxido sólido se trata con el anión de extracción de electrones. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido, anión de extracción de electrones y el ión metálico se calcina típicamente. Alternativamente, el material de óxido sólido, la fuente
15 aniónica de extracción de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y calcina simultáneamente.

Pueden usarse diferentes procesos para formar los óxidos sólidos tratados químicamente útiles en la presente
20 invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto de por lo menos un óxido sólido de alúmina recubierta de sílice con uno o más fuentes aniónicas de extracción de electrones. No se requiere que el óxido sólido de alúmina recubierta de sílice sea calcinado
25 antes de poner en contacto la fuente aniónica de extracción

de electrones. Por lo tanto, el óxido sólido puede calcinarse o, alternativamente, el óxido sólido no puede calcinarse. El producto de contacto se calcina típicamente ya sea durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la
5 fuente aniónica de extracción de electrones. Se han reportado diferentes procesos para preparar los soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, tales procesos se describen en las patentes U.S. Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553,
10 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 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, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en su totalidad.

15 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con por lo menos un componente de extracción de electrones, típicamente una fuente aniónica de extracción de electrones. Además, el óxido sólido se trata opcionalmente con un ión
20 metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente impregnado con metal o que contiene un metal. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido y la fuente aniónica de extracción de electrones se ponen en contacto y calcinan simultáneamente.

25 El método mediante el cual el óxido se pone en contacto

con el componente de extracción de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión de extracción de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y
5 similares. De esta manera, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión de extracción de electrones y el ión metálico opcional, puede ser, y a menudo, se calcina.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido
10 sólido tratado químicamente), ya sea los soportes activadores inventivos de la presente invención o los soportes activadores opcionales, adicionales (que se describirán a continuación), de esta manera, pueden producirse mediante un proceso que comprende:

15 1) poner en contacto por lo menos un óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto por lo menos un óxido sólido con un
25 compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para

formar una primera mezcla;

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un
5 segundo compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para formar una segunda mezcla; y

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

En general, por lo menos un compuesto de fuente aniónica
10 de extracción de electrones se pone en contacto con por lo menos una fuente de alúmina (por ejemplo, alúmina, boehmita) después de que por lo menos una fuente de alúmina se ha puesto en contacto con por lo menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice con la calcinación (por
15 ejemplo, sílice, silicato). Sin embargo, también se contempla que el compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones puede ponerse en contacto con por lo menos una fuente de alúmina antes - o, alternativamente, al mismo tiempo que - por lo menos una fuente de alúmina se pone en
20 contacto con por lo menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice con la calcinación.

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma poniendo en contacto el óxido sólido con el
25 compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones, en

donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente aniónica de extracción de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de compuestos de aluminos, organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

En general, la calcinación de los óxidos sólidos y los óxidos sólidos tratados químicamente se lleva a cabo en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera de ambiente seco, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. De esta manera, por ejemplo, la calcinación pueden llevarse a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental apropiada durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire u oxígeno. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera

reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido de alúmina recubierta de sílice puede tratarse con una fuente de ión haluro, ión sulfato o una combinación
5 de aniones, tratados opcionalmente con un ión metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (llamado un "agente de sulfatación"), una
10 fuente de ión cloruro (llamado un "agente de cloración"), una fuente de ión fluoruro (llamado un "agente de fluoración") o una combinación de los mismos, y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido.

Un óxido sólido tratado químicamente puede comprender
15 una alúmina recubierta de sílice fluorada en la forma de un sólido particulado. La alúmina recubierta de sílice fluorada puede formarse poniendo en contacto una alúmina recubierta de sílice con un agente de fluoración. El ión fluoruro puede adicionarse al óxido formando una suspensión del óxido en un
20 solvente apropiado, tal como alcohol o agua, que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de los agentes de fluoración apropiados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F),
25 bifluoruro de 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 hexafluorotitánico (H_2TiF_6), ácido de amonio hexafluorotitánico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También pueden emplearse el ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) puede usarse como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

10 Si se desea, el óxido sólido puede tratarse con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente de fluoración capaz de poner en contacto completamente la alúmina recubierta de sílice durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los

15 agentes de fluoración descritos anteriormente, pueden usarse los agentes de fluoración orgánicos volátiles. Ejemplos de los agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos.

20 Las temperaturas de calcinación en general deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o fluorina (F_2) misma también pueden usarse con la alúmina recubierta de

25 sílice si es fluorada mientras se calcina. También pueden

emplearse el tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y los compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente para poner en contacto la alúmina recubierta de sílice con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente gaseosa usada para fluidizar la alúmina recubierta de sílice durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende una alúmina recubierta de sílice clorada en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto la alúmina recubierta de sílice con un agente de cloración. El ión cloruro puede adicionarse al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente apropiado. La alúmina recubierta de sílice puede tratarse con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto completamente el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo las mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes de cloración orgánicos volátiles. Ejemplos de los agentes de cloración orgánicos volátiles apropiados incluyen, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. También puede usarse

cloruro de hidrógeno gaseoso o clorina misma con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto la alúmina recubierta de sílice con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En general, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido de alúmina recubierta de sílice es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, en donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15%, o de aproximadamente 3% a aproximadamente 12% en peso. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso.

Una vez que se impregna con haluro, la alúmina recubierta de sílice halurada puede secarse mediante cualquier método apropiado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por atomización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin el secado del

óxido sólido impregnado.

Un óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina recubierta de sílice, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, 5 el óxido sulfatado puede tratarse además con un ión metálico de modo que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina recubierta de sílice. En algunos casos, la alúmina recubierta de sílice 10 sulfatada puede formarse mediante un proceso en donde la alúmina recubierta de sílice se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato, tal como sulfato de amonio. En general, este proceso se realiza formando una suspensión de la alúmina recubierta de 15 sílice en un solvente apropiado, tal como alcohol o agua, en el que se ha adicionado la concentración deseada del agente de sulfatación. Los solventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

20 De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 100 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la 25 cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación es

de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de acuerdo con otro aspecto adicional de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez que se impregna con sulfato, la alúmina recubierta de sílice sulfatada puede secarse mediante cualquier método apropiado, que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por atomización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

En general, se calcinan los soportes activadores de alúmina recubierta de sílice de la presente invención. La alúmina recubierta de sílice puede calcinarse antes del tratamiento químico, pero esto no es un requerimiento. Ya sea durante o después del tratamiento químico, puede calcinarse el soporte activador de alúmina recubierta de sílice. Los soportes activadores que comprenden por lo menos una alúmina recubierta de sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, después de la calcinación, tienen en general áreas superficiales que oscilan de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g. En algunos aspectos, el área superficial cae dentro de un intervalo de aproximadamente 150

a aproximadamente 750 m²/g, por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m²/g. El área superficial del soporte activador puede oscilar de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 m²/g en otro aspecto de esta invención.

- 5 Por ejemplo, pueden emplearse en esta invención los soportes activadores que tienen áreas superficiales de aproximadamente 300 m²/g, aproximadamente 350 m²/g, aproximadamente 400 m²/g o aproximadamente 450 m²/g.

Después de la calcinación, el volumen de poro del
10 soporte activador es en general mayor de aproximadamente 0.5 mL/g. A menudo, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 0.75 mL/g o mayor de aproximadamente 1 mL/g. En otro aspecto, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 1.2 mL/g. En aún otro aspecto, el volumen de
15 poro cae dentro de un intervalo de aproximadamente 0.8 mL/g a aproximadamente 1.8 mL/g, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 mL/g a aproximadamente 1.6 mL/g.

Los soportes activadores calcinados descritos en la presente, en general, tienen tamaños de partícula promedio
20 que oscilan de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula promedio cae dentro de un intervalo de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio
25 de los soportes activadores puede estar en un intervalo de

aproximadamente 40 a aproximadamente 80 micrómetros.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metal de transición y/o metaloceno pueden pre-contactarse con un monómero(s) de olefina y un compuesto(s) de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con un soporte activador (por ejemplo, una alúmina recubierta de sílice tratada químicamente). Una vez que la mezcla pre-contactada del compuesto de metal de transición y/o metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador (uno o más de uno), la composición que comprende además el soporte activador se llama la mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarse en el reactor en el cual se llevará a cabo el proceso de polimerización.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, uno o más de los compuestos de metal de transición y/o metaloceno puede pre-contactarse con un monómero de olefina y un soporte activador (por ejemplo, una alúmina recubierta de sílice tratada químicamente) durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con un compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla pre-contactada del compuesto de metal de transición y/o

metalloceno, monómero de olefina y soporte activador (uno o más de uno) se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el organoaluminio se llama una mezcla "post-contactada". La
5 mezcla post-contactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirse en el reactor de polimerización.

SOPORTES ACTIVADORES OPCIONALES

10 La presente invención abarca diferentes composiciones de catalizadores que pueden incluir un soporte activador. Por ejemplo, se proporciona una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metalloceno o metal de transición y por lo menos un soporte activador. Por lo menos
15 un soporte activador comprende por lo menos una alúmina recubierta de sílice, que tiene una relación en peso de alúmina a sílice que oscila de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, la cual se trata con por lo menos un anión de extracción de electrones.

20 Tales composiciones de catalizadores pueden comprender además un soporte activador adicional, opcional, tal como un óxido sólido tratado químicamente, que es diferente de la alúmina recubierta de sílice, tratada químicamente de la presente invención. De manera alternativa, la composición de
25 catalizador puede comprender además un soporte activador

seleccionado de un mineral de arcilla, una arcilla de pilar, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado y similares, o cualquier combinación de los mismos.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez mejorada comparada con el compuesto sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente funciona como un activador catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador como una totalidad, comparado con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de los compuestos de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes y similares.

Los óxidos sólidos tratados químicamente pueden comprender por lo menos un óxido sólido tratado con por lo

menos un anión de extracción de electrones. Mientras que no se pretende ser relacionado por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente de extracción de electrones aumenta o mejora la acidez del
5 óxido. De esta manera, el soporte activador exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la concentración del ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un número mayor de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un
10 método para cuantificar la actividad de los materiales del óxido sólido tratado y no tratado químicamente es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas ácidas.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente de
15 esta invención se forman a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe un comportamiento de acidez de Lewis o acidez de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente de extracción de electrones, típicamente un anión de extracción
20 de electrones, para formar un soporte activador.

El volumen de poro y el área superficial de la alúmina recubierta de sílice se describieron en la sección anterior. En general, los óxidos sólidos usados para preparar un óxido sólido tratado químicamente adicional tienen un volumen de
25 poro mayor de aproximadamente 0.1 mL/g. De acuerdo con otro

aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 mL/g. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1
5 mL/g.

En otro aspecto, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente adicional tiene un área superficial que oscila de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g, por ejemplo, en un intervalo de
10 aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial en un intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

En aún otro aspecto, el óxido sólido tratado
15 químicamente opcional puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y por lo menos un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ó 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y por lo menos un elemento seleccionado de los elementos
20 lantánidos o actínidos. (Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., and Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y por
25 lo menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co,

Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Los ejemplos apropiados de los materiales de óxido sólido o compuestos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente adicional incluyen, pero no se limitan 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 , 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, que incluyen óxidos mezclados de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido que puede usarse para preparar el óxido sólido tratado químicamente adicional puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. Como se observó anteriormente, si el óxido sólido es una sílice-alúmina, este material es diferente de las alúminas recubiertas de sílice de la presente invención, que tienen un alto contenido de alúmina y recubierta de sílice sobre una matriz de alúmina. Estos óxidos mezclados de sílice-alúmina conocidos que tienen una relación en peso de alúmina a sílice menor de 1:1 pueden usarse para formar un soporte adicional, o soporte activador opcional. Por ejemplo, la relación en peso de alúmina a sílice en estos óxidos mezclados de sílice-alúmina está a menudo en un intervalo de aproximadamente 0.05:1 a

aproximadamente 0.25:1, como se refleja en el Ejemplo 1. Sin embargo, estos materiales de sílice-alúmina pueden usarse opcionalmente en combinación con (es decir, además de) los soportes activadores de alúmina recubierta de sílice con alto
5 contenido de alúmina de la presente invención.

Los óxidos sólidos de esta invención, que pueden usarse para preparar óxidos sólidos tratados químicamente adicionales, abarcan materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxido mezclado" de los mismos, tales como
10 sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Ejemplos de los óxidos mezclados que pueden usarse en el soporte activador adicional de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, diferentes minerales de
15 arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato y similares.

Los componentes/aniones de extracción de electrones se describieron anteriormente. Éstos pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro,
20 yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato y similares, que incluyen mezclas y combinaciones de los mismos. De esta manera, por ejemplo, el soporte activador opcional (por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente)
25 usado adicionalmente en las composiciones de catalizador de

la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-
5 zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada y similares, o combinaciones de las mismas.

También, como se describió anteriormente, los óxidos sólidos tratados químicamente opcionales pueden comprender
10 además un metal o ión metálico, tal como zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de los óxidos sólidos tratados químicamente adicionales que contienen un metal o ión metálico incluyen,
15 pero no se limitan a alúmina clorada impregnada de zinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de zinc, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de zinc, alúmina sulfatada impregnada de zinc, aluminato de zinc clorado,
20 aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Los métodos para la preparación, y las condiciones de calcinación, de los soportes activadores adicionales, opcionales pueden ser las mismas que las proporcionadas
25 anteriormente en la descripción de los soportes activadores

recubiertas de sílice. El volumen de poro y el área superficial de las alúminas recubiertas de sílice se describieron en la sección precedente, y los intervalos proporcionados en la misma pueden ser apropiados para los
5 soportes activadores opcionales, adicionales.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender además un soporte activador de intercambio iónico, que incluye pero se limita a compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sea
10 con estructuras estratificadas o no estratificadas y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicates de intercambio iónico, estratificados, tales como arcillas de pilar, se usan como soportes activadores opcionales. El soporte activador de
15 intercambio iónico puede tratarse opcionalmente con por lo menos un anión de extracción de electrones, tales como los descritos en la presente, aunque típicamente el soporte activador de intercambio iónico no se trata con un anión de extracción de electrones.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador comprende además minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a,
25 aluminosilicatos estratificados de intercambio iónico, tales

como arcillas de pilar. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que sea construido como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que será considerado como una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente de metal de transición o metaloceno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los minerales de arcilla de esta invención abarcan materiales ya sea en su estado natural o que se han tratado con diferentes iones por humectación, intercambio iónico o mediante pilares. Típicamente, el soporte activador del material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han intercambiado por iones con cationes grandes, incluyendo cationes complejos de metales altamente cargados, polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores del material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que se han intercambiado de manera iónica con sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos, tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador adicional comprende una arcilla de pilar. El término "arcilla de pilar" se usa para referirse a materiales de arcilla que se han intercambiado de forma iónica con cationes complejos de metales altamente cargados

grandes, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones de Keggin que pueden tener cargas, tales como $7+$, diferentes polioxometalatos y otros iones grandes. De esta manera, el término formación de

5 pilar se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones altamente cargados, grandes, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos después se inmovilizan dentro de las intercapas de la arcilla y cuando

10 se calcina se convierten a óxido metálico "pilares," que soportan efectivamente las capas de arcilla como las estructuras similares a columnas. De esta manera, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura

15 de la red expandida y se mejora la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilar y el material de arcilla padre usado. Ejemplos de la formación de pilares y las arcillas de pilar se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371

20 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente U.S. No. 4,452,910; Patente U.S. No. 5,376,611 y Patente U.S. No. 4,060,480; las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en su

25 totalidad.

88

El proceso de formación de pilares usa minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla de pilar que puede mejorar la polimerización de las olefinas en la
5 composición de catalizador de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla apropiados para la formación de pilares incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, dioctahédrica (Al) y tri-octahédrica (Mg) y derivados de las mismas, tales como montmorillonitas
10 (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mezcladas; las arcillas fibrosas que incluyen, pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita;
15 saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla de pilar comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

La arcilla de pilar puede pre-tratarse si se desea. Por
20 ejemplo, una bentonita de pilar se pre-trata mediante secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de adicionarse al reactor de polimerización. Aunque se describe en la presente un pre-tratamiento ejemplar, debería
25 entenderse que el pre-calentamiento puede llevarse a cabo a

muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de temperatura y etapas de tiempo, todos los cuales se abarcan por esta invención.

Los soportes activadores usados para preparar las
5 composiciones de catalizadores de la presente invención
pueden combinarse con otros materiales de soporte
inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas,
óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y
similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos
10 que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice sílice-
alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, toria,
aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania,
sílice/titania coprecipitada, mezclas de los mismos, o
cualquiera de sus combinaciones.

15

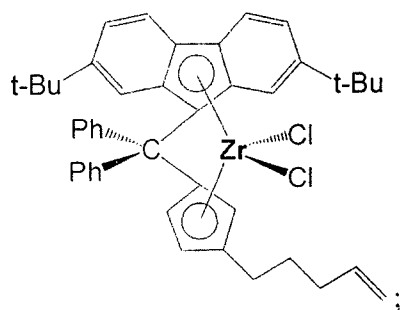
COMPUESTOS DE METAL DE TRANSICIÓN O METALOCENO

Los soportes activadores de la presente invención pueden
emplearse en una composición de catalizador con uno o más
compuestos de metales de transición, con uno o más compuestos
20 de metaloceno o sus combinaciones (por ejemplo, por lo menos
un compuesto de metal de transición o metaloceno). En
general, no hay una limitación en cuanto a la selección del
compuesto o compuestos de metal de transición y/o metaloceno,
que pueda usarse en combinación con los soportes activadores
25 de alúmina recubierta de sílice descritos en la presente. Por

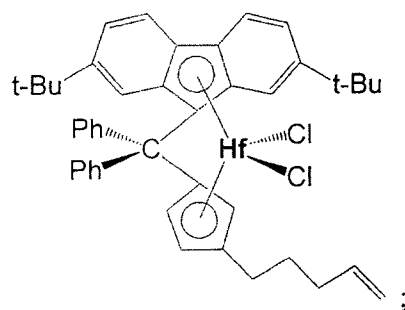
ejemplo, los compuestos de metales de transición descritos en la patente U.S. Nos. 7,247,594 y 7,534,842, que se incorporan en la presente por referencia en su totalidad, pueden usarse con los soportes activadores de alúmina recubierta de sílice de esta invención. Ejemplos no limitantes de tales compuestos de metales de transición pueden incluir, pero no se limitan a, dicloruro de [bis(2,6-diterbutilfenolato)]titanio, [tetrakis(2,6-diisopropilfenolato)]zirconio, dicloro[bis(2,6-dimetilfenolato)]zirconio bis(tetrahidrofurano), [(2,6-diterbutil-4-metil)fenolato] zirconio tribencilo, tetrakis(dimetilamido)zirconio, bis(ter-butilamido)ciclodifosfazano zirconio dibencilo, dicloruro de bis(ter-butilamido)ciclodifosfazano zirconio, dicloruro de 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenoxi)titanio, dicloruro de 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenoxi)titanio, dicloruro de N-alcoxi- β -cetoiminato tetrahidrofurano titanio, 2,2'-[1,2-etanbis[metilamido-N]metilen]bis[4,6 ter-butilfenoxi]zirconio dibencilo, N,N'-[(amino-N)di-2,1-etan]bis[2-N-2,4,6-trimetilfenil amido]zirconio dibencilo y similares, o combinaciones de los mismos.

A menudo, en un compuesto de metalloceno, el metal de transición es Ti, Zr, Hf, Cr, La, Y, Sc o V (o puede ser más de uno, por ejemplo, si se emplea un compuesto de metalloceno dinuclear). Algunos ejemplos de los compuestos de ansa-metalloceno apropiados incluyen, pero no se limitan a:

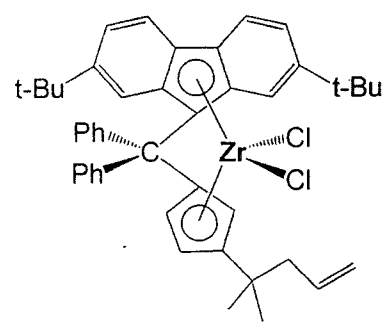
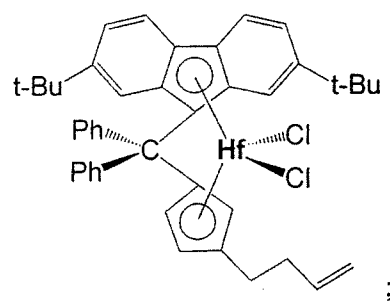
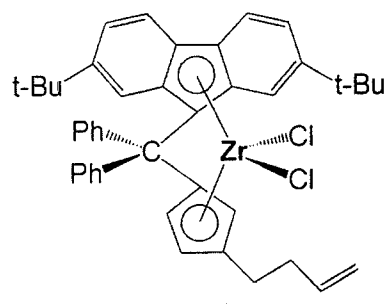
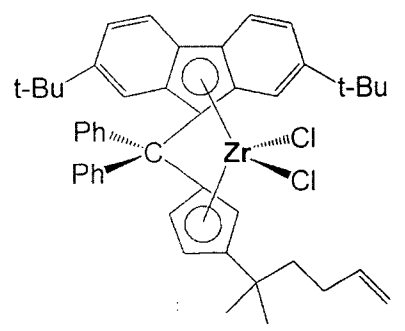
5



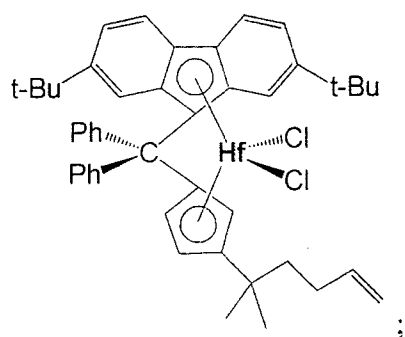
10



15

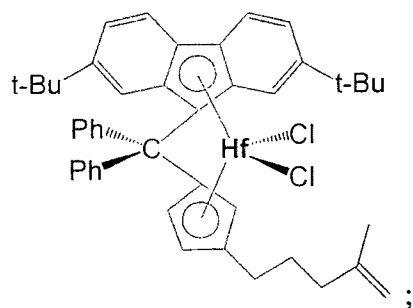


5



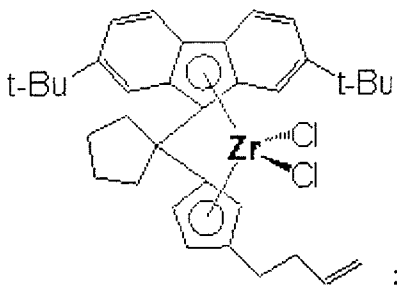
;

10



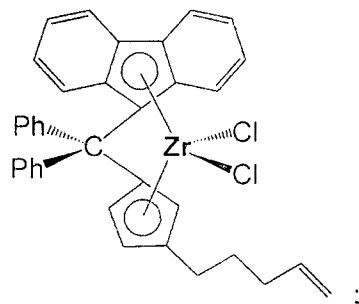
;

15



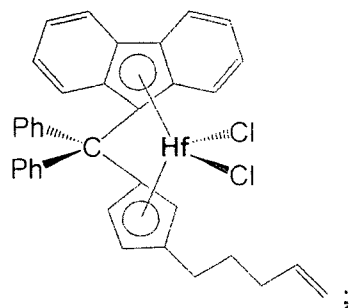
;

20

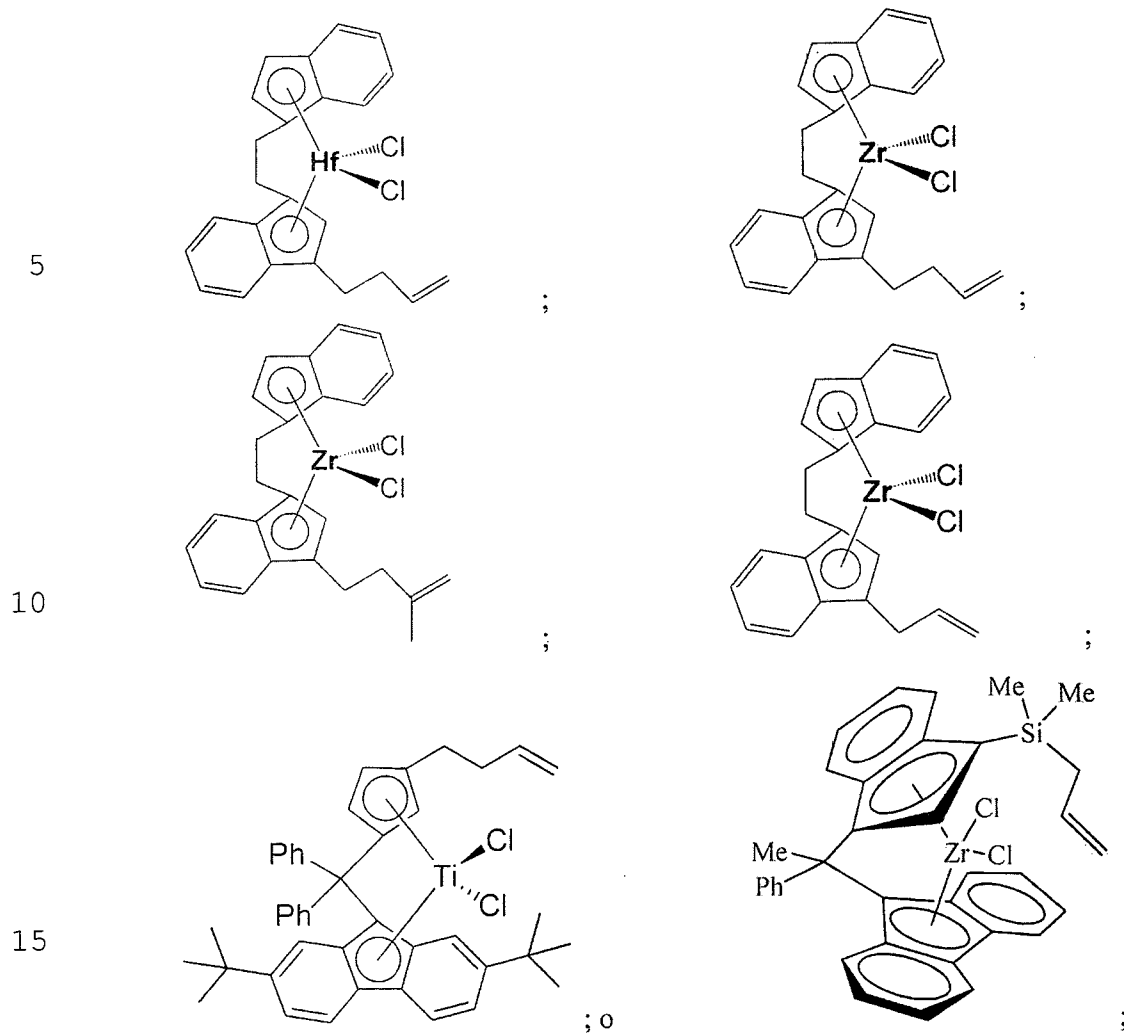


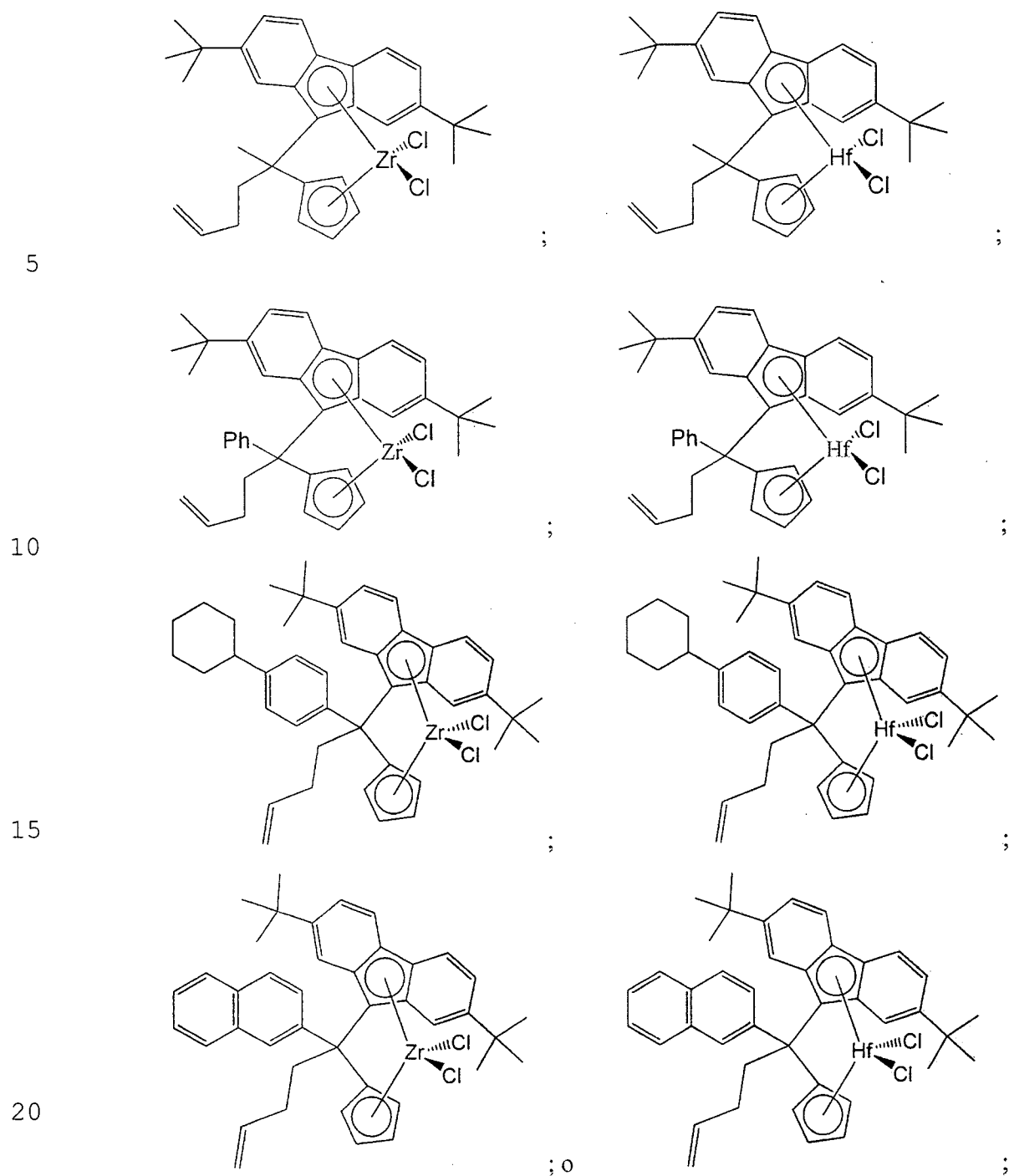
;

25



;





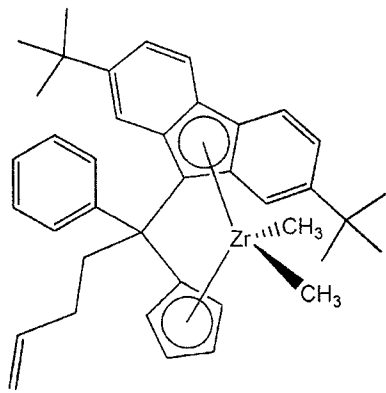
y similares.

Se contemplan ejemplos adicionales de los compuestos de
25 metalloceno de puente que son apropiados para el uso en las

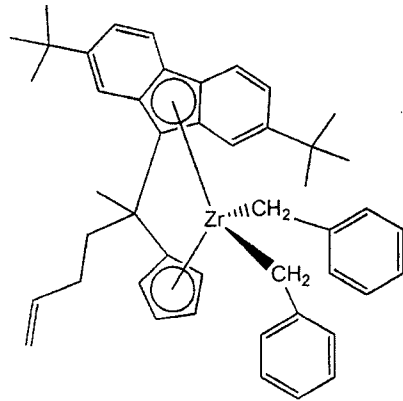
composiciones de catalizadores de la presente invención.

Éstos incluyen, pero no se limitan a:

5

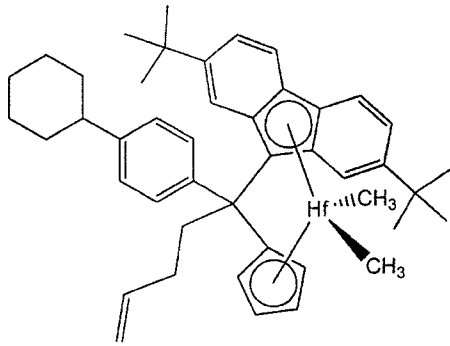


;

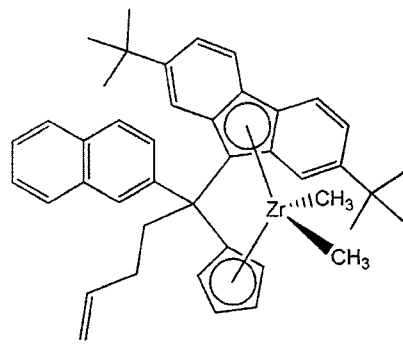


;

10

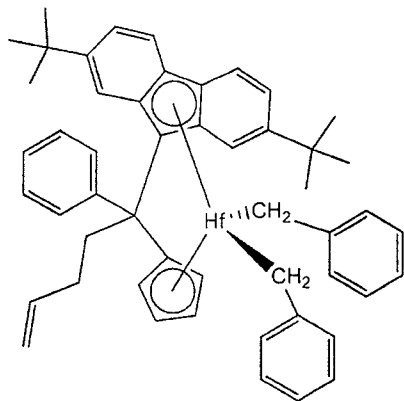


;

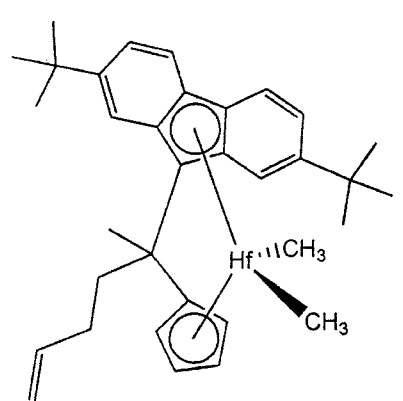


;

15

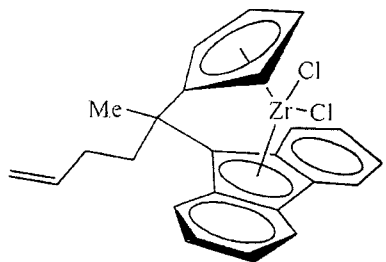


;

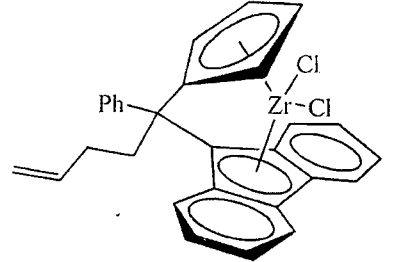


;

20



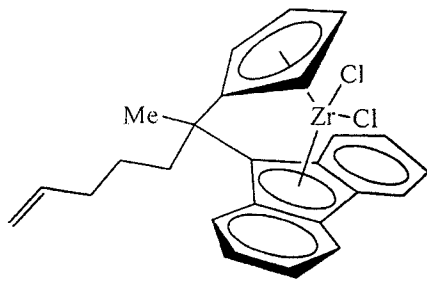
;



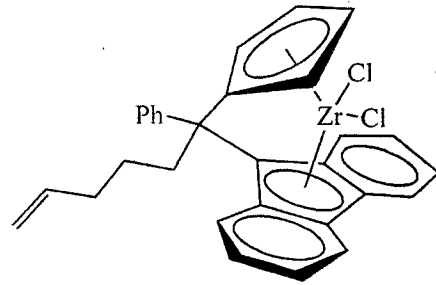
;

25

5

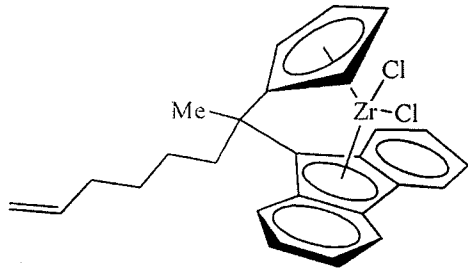


;

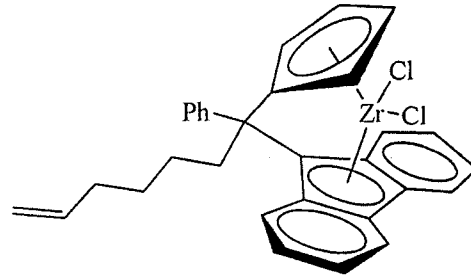


;

10

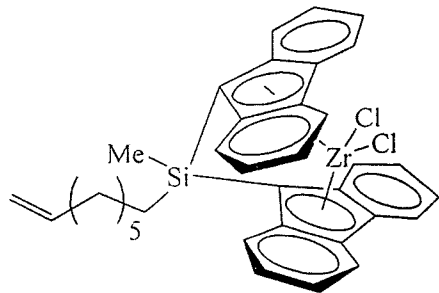


;

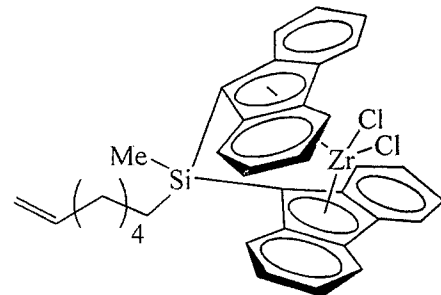


;

15

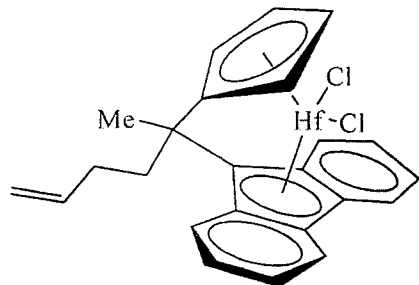


;

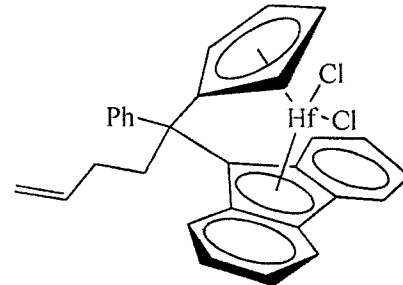


;

20

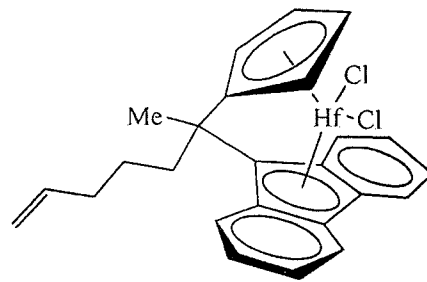


;

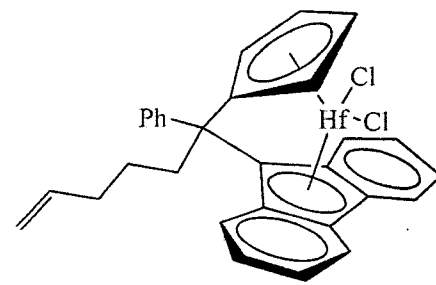


;

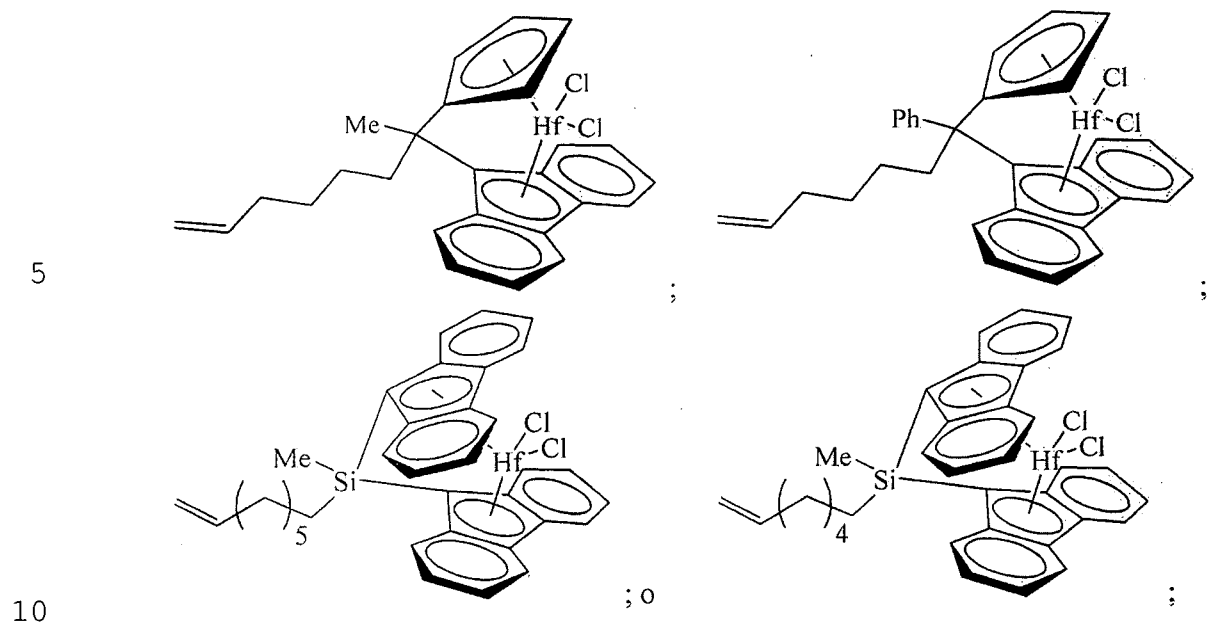
25



;

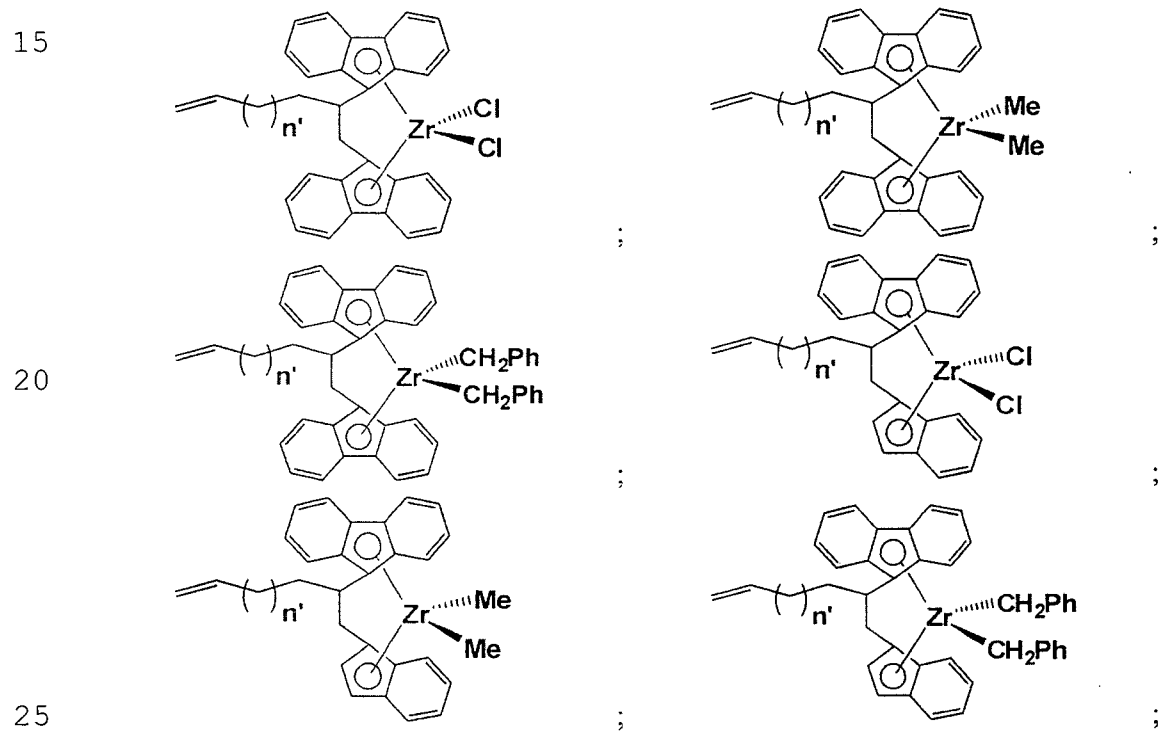


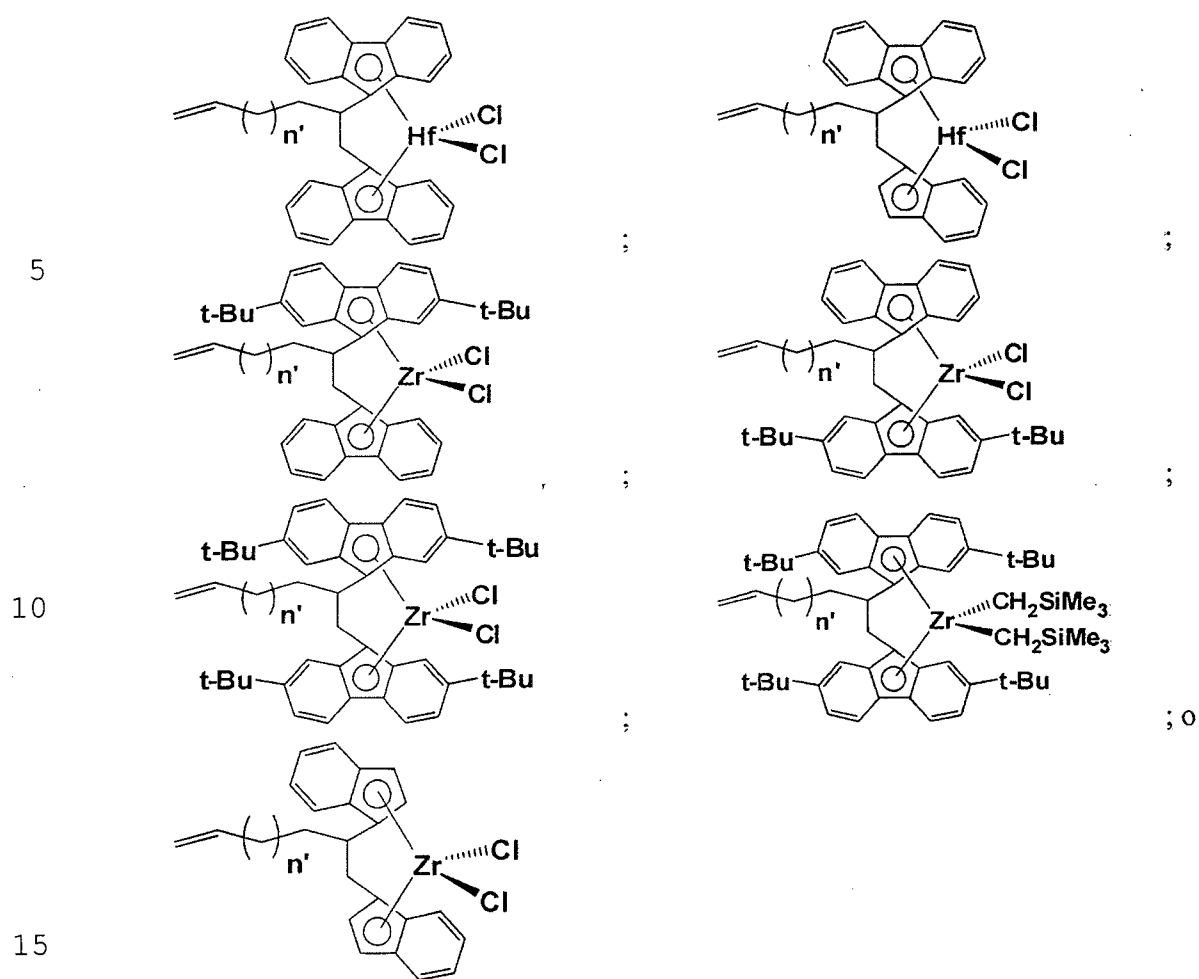
;



y similares.

Los siguientes ejemplos no limitantes de compuestos de metaloceno de puente de dos carbonos también pueden usarse en las composiciones de catalizador de la presente invención:



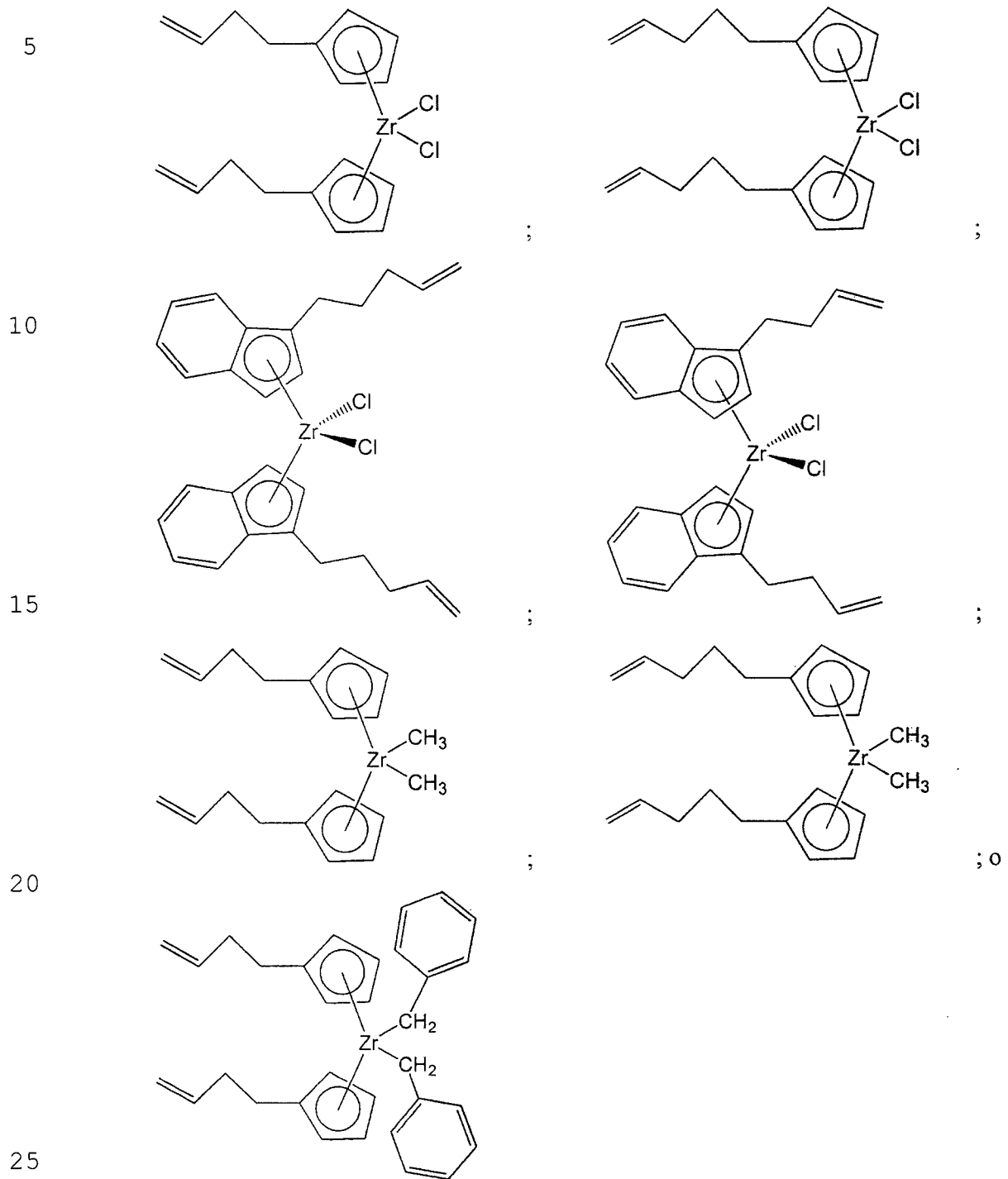


y similares. El entero n' en estos compuestos de metalloceno oscila en general de 0 a aproximadamente 10, inclusive. Por ejemplo, n' puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

20 Otros compuestos de metalloceno de puente pueden emplearse en las composiciones de catalizadores de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno de puente proporcionadas anteriormente.

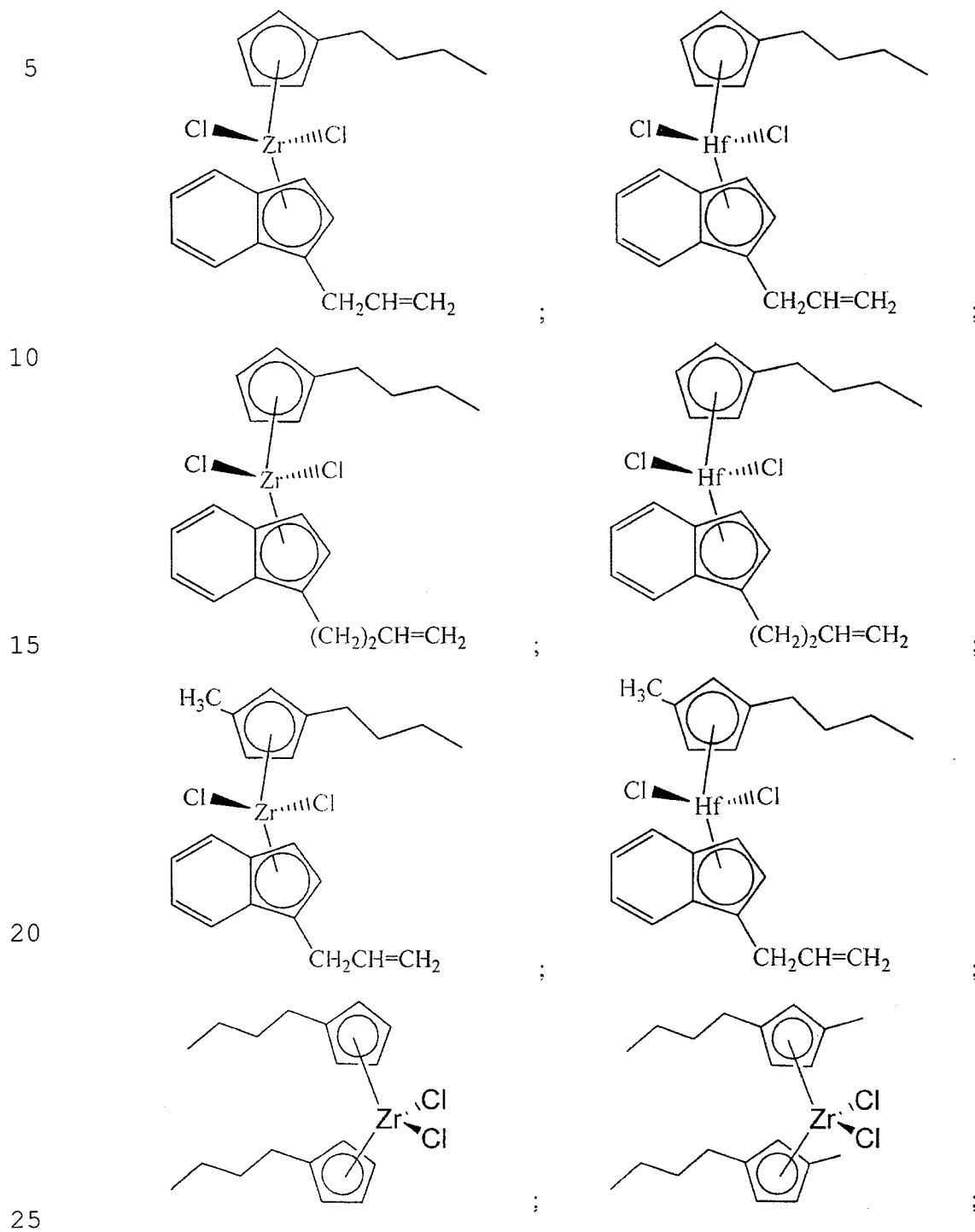
25 Asimismo, los compuestos de metalloceno sin puente pueden

usarse en las composiciones de catalizadores de la presente invención. Tales compuestos pueden incluir, pero no se limitan a:

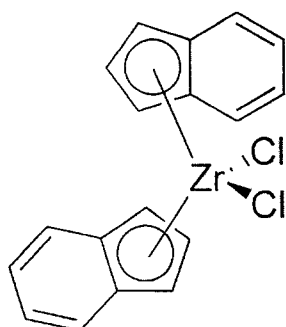


y similares.

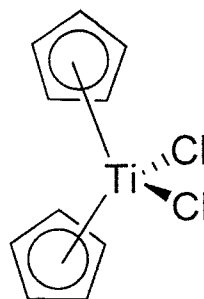
Otros compuestos de metalloceno sin puente apropiados incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:



5



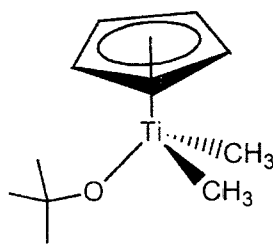
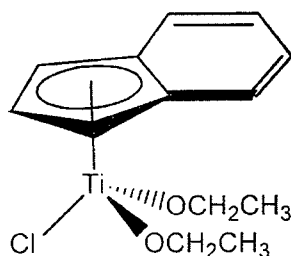
; 0



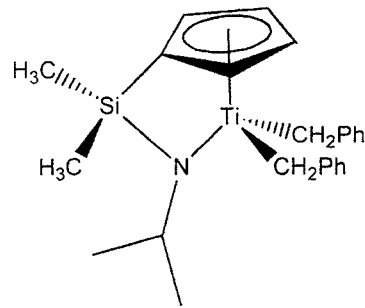
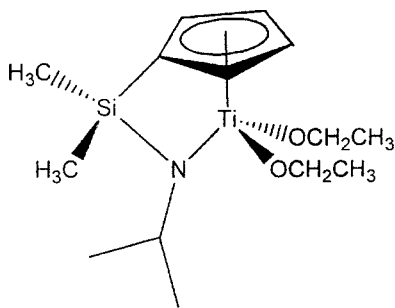
y similares.

Los compuestos de metalloceno sin puente adicionales pueden emplearse en las composiciones de catalizadores de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno sin puente proporcionadas anteriormente. Otros compuestos de metalloceno, incluyendo los compuestos de medio sándwich y ciclodienilo, pueden usarse en las composiciones de catalizadores de la presente invención, y tales compuestos pueden incluir, pero no se limitan a los siguientes:

20



25



sustituyente alquenilo en un grupo Cp, Ind y/o Flu. Alternativamente, o además, un metalloceno de puente puede contener un sustituyente de alquenilo en el grupo de puente (o el átomo de puente).

5 Los compuestos de metalloceno de puente y/o sin puente representativos que pueden emplearse en algunos aspectos de esta invención se describe en las Patentes U.S. Nos. 5,498,581, 7,026,494, 7,041,617, 7,119,153, 7,148,298, 7,226,886, 7,294,599, 7,312,283, 7,468,452, 7,517,939 y
10 7,521,572, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en su totalidad.

En un aspecto de esta invención, por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno puede comprender un metalloceno sin puente que tiene la siguiente
15 fórmula:

$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1, \text{ en donde:}$$

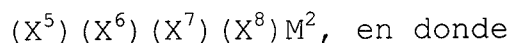
M^1 es Ti, Zr o Hf;

(X^1) y (X^2) son independientemente un grupo Cp, Ind o Flu sustituido o insustituido; y

20 (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo haluro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), un hidruro, un amido, un alcóxido o un grupo hidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

En otro aspecto de esta invención, por lo menos un
25 compuesto de metal de transición o metalloceno puede

comprender un metalloceno de puente que tiene la siguiente fórmula:



M^2 es Ti, Zr o Hf;

5 (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo Cp, Ind o Flu sustituido;

10 (X^5) y (X^6) se conectan por un grupo de puente sustituido o insustituido que comprende una cadena de puente de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno o fósforo; y

(X^7) y (X^8) son independientemente un grupo haluro, un hidruro, un amido, un alcóxido o un hidrocarbilo, teniendo cualquiera de los cuales hasta 20 átomos de carbono.

15 Los metallocenos sin puente y de puente representados por las fórmulas anteriores pueden comprender una variedad de sustituyentes. En cada caso, cualquier sustituyente sobre un grupo de puente sustituido y Cp sustituido, Ind sustituido, Flu sustituido puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo
20 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado del mismo, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro o
25 hidrógeno.

105

Un grupo hidrocarbilo se usa en la presente para especificar un grupo de radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares e incluye todos los derivados sustituidos, insustituidos, ramificados, lineales y/o heteroátomos de los mismos. Los grupos hidrocarbilo apropiados pueden incluir, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, n-butilo, ter-butilo, sec-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, naftilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares.

Ejemplos de los haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

Los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-OR^A$), $-OC(O)R^A$, $-OC(O)H$, $-OSiR^A_3$, $-OPR^A_2$, $-OAlR^A_2$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^A en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alcoxi o ariloxi ($-OR^A$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares.

Los grupos azufre son los grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-\text{SR}^{\text{A}}$, $-\text{OSO}_2\text{R}^{\text{A}}$, $-\text{OSO}_2\text{OR}^{\text{A}}$, $-\text{SCN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{A}}$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{A} en cada caso
 5 se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{\text{A}}$, $-\text{NR}^{\text{A}}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{A} en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{PH}_2$, $-\text{PHR}^{\text{A}}$, $-\text{PR}^{\text{A}}_2$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{\text{A}}_2$, $-\text{P}(\text{OR}^{\text{A}})_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{\text{A}})_2$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{A} en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido
 20 que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos arsénicos son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{AsHR}^{\text{A}}$, $-\text{AsR}^{\text{A}}_2$, $-\text{As}(\text{O})\text{R}^{\text{A}}_2$, $-\text{As}(\text{OR}^{\text{A}})_2$, $-\text{As}(\text{O})(\text{OR}^{\text{A}})_2$ y similares, incluyendo los derivados
 25 sustituidos de los mismos, en donde R^{A} en cada caso se

selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que
 5 incluyen, pero no se limitan a, grupos de haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, $-C(O)H$, $-C(O)R^A$, $-C(O)OR^A$, ciano, $-C(NR^A)H$, $-C(NR^A)R^A$, $-C(NR^A)OR^A$, y similares,
 10 incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^A en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que
 15 incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo, tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi, y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen grupos trimetilsililo y
 20 feniloctilsililo.

Los grupos germanio son grupos que contienen germanio, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos germilo, tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi y similares, que en cada
 25 caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, grupos estanilo como los grupos alquilestanilo, grupos arilestanilo, grupos arilalquilestanilo, grupos estanoxi (o "estaniloxi"), y
 5 similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estanoxi.

Los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a, grupos de alquilplomo, grupos
 10 arilplomo, grupos arilalquilplomo y similares, que en cada caso, tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, $-BR^A_2$, $-BX^A_2$, $-BR^AX^A$, en donde X^A es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro,
 15 alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^A en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio,
 20 que incluyen, pero no se limitan a, $-AlR^A_2$, $-AlX^A_2$, $-AlR^AX^A$, en donde X^A es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo y similares, y en donde R^A en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo
 25 sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

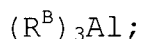
Los grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, $-\text{SO}_2\text{X}^{\text{A}}$, $-\text{OAlX}^{\text{A}}_2$, $-\text{OSiX}^{\text{A}}_3$, $-\text{OPX}^{\text{A}}_2$, $-\text{SX}^{\text{A}}$, $-\text{OSO}_2\text{X}^{\text{A}}$, $-\text{AsX}^{\text{A}}_2$, $-\text{As}(\text{O})\text{X}^{\text{A}}_2$, $-\text{PX}^{\text{A}}_2$, y similares, en donde X^{A} es un grupo monoaniónico, tal como
5 haluro, hidruro, amida, alcóxido, tiolato de alquilo y similares, y en donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

10 Los grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos de organo-metal de transición, y
15 similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

También se contempla que por lo menos un compuesto de metal de transición o metalloceno puede comprender uno o más compuestos de metalloceno dinucleares. Los metallocenos dinucleares apropiados incluyen, pero no se limitan a, los
20 compuestos descritos en la Solicitud de Patente U.S. No. 12/489,630 y Publicación de Patente U.S. Nos. 2009/0170690, 2009/0170691 y 2009/0171041, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en su totalidad.

COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones de catalizadores de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Tales compuestos pueden
 5 incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



en donde R^B es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^B puede ser metilo, etilo, propilo,
 10 butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en las composiciones de catalizadores descritas en la presente pueden incluir, pero no se limitan a, los compuestos que tienen la fórmula:



en donde X^9 es un hidrocarbilo; X^{10} es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente para especificar un grupo de radical hidrocarburo e incluye, pero
 20 no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares e incluye todos derivados sustituidos, insustituido, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos de los mismos.

25 En un aspecto, X^9 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a

aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^9 es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^9 puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo y
 5 similares, en aún otro aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^{10} es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^{10} se selecciona
 10 independientemente de flúor y cloro. Aún en otro aspecto, X^{10} es cloro.

En la fórmula, $Al(X^9)_m(X^{10})_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no se restringe para ser un entero; por lo tanto, esta fórmula
 15 incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de grupos de organoaluminio.

Ejemplos de los compuestos de organoaluminio apropiados para el uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Ejemplos no
 20 limitantes específicos de los compuestos de organoaluminio apropiados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio
 25

(TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares o combinaciones de los mismos.

5 La presente invención contempla un método de pre-
contacto de un compuesto de metal de transición y/o
metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero
de olefina para formar una mezcla pre-contactada, antes de
poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un soporte
10 activador para formar una composición de catalizador. Cuando
la composición de catalizador se prepara de esta manera,
típicamente, aunque no necesariamente, una porción del
compuesto de organoaluminio se adiciona a la mezcla pre-
contactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se
15 adiciona a la mezcla post-contactada preparada cuando la
mezcla pre-contactada se pone en contacto con el soporte
activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de
organoaluminio total puede usarse para preparar la
composición de catalizador en la etapa de pre-contacto o
20 post-contacto. Alternativamente, todos los componentes del
catalizador se ponen en contacto en una sola etapa.

Además, puede usarse más de un compuesto de
organoaluminio en cualquier etapa de pre-contacto y post-
contacto. Cuando se adiciona un compuesto de organoaluminio
25 en etapas múltiples, las cantidades del compuesto de

organoaluminio descrito en la presente incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio usado en las mezclas pre-contactadas y post-contactadas y cualquier compuesto de organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de los compuestos de organoaluminio se describen sin considerar si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

10

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

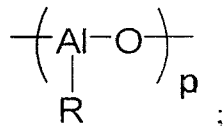
La presente invención contempla una composición de catalizador que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Como se usa en la presente, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas o especies discretas, sin considerar cómo se preparan tales aluminoxanos, formados o de otra forma proporcionados. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporciona aluminoxano como el poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en el que el aluminoxano se proporciona como la combinación de un compuesto de aluminioalquilo y una fuente de protones activos, tal como agua. Los aluminoxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

25

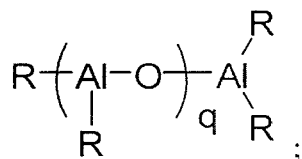
Los otros componentes del catalizador se ponen en

contacto típicamente con el aluminóxano en un solvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier solvente que es sustancialmente inerte para los reactivos, intermediarios y productos de la etapa de
 5 activación. La composición de catalizador formada de esta manera se colecta por cualquier método apropiado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición de catalizador se introduce en el reactor de polimerización sin ser aislada.

10 El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de caja o mezclas de las tres. Están contemplados por esta invención los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen
 15 la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y p es un entero de 3 a 20. El radical
 20 AlRO mostrado en la presente también constituye la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. De esta manera, también se abarcan por esta invención los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q es un entero de 1 a 50.

Además, los aluminoxanos pueden tener estructura de caja de la fórmula $R^t_{5r+\alpha}R^b_{r-\alpha}Al_4O_{3r}$, en donde R^t es un grupo alquilo lineal o ramificado terminal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^b es un grupo alquilo lineal o ramificado de puente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r es 3 ó 4; y α es igual a $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$, en donde $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, y $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de carbono coordinados.

De esta manera, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención se representan por las fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$ y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de los compuestos de aluminoxanos que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminoxano,

etilaluminóxano e iso-butilaluminóxano se preparan de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente y a menudo se refieren como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la patente U.S. No. 4,794,096, incorporada en la presente por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son por lo menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de p y q pueden variar dentro de una muestra simple de aluminóxano, y se contemplan en la presente tales combinaciones de organoaluminóxanos.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a las moles totales del compuesto (o compuestos) de metal de transición y/o metaloceno en la composición está, en general, entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100,000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede usarse para una zona de

polimerización en los intervalos de aproximadamente 0.01 mg/L a aproximadamente 1000 mg/L, de aproximadamente 0.1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

5 Los organoaluminóxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Ejemplos de las preparaciones de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes U.S. Nos. 3,242,099 y 4,808,561, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en
10 su totalidad. Por ejemplo, el agua en un solvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de aluminioalquilo, tal como $(R^B)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Mientras que no se pretende ser relacionado con esta declaración, se cree que este método de
15 síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O lineales y cíclicas, las cuales se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se preparan haciendo reaccionar un compuesto de aluminioalquilo, tal como $(R^B)_3Al$, con una sal hidratada, tal
20 como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se
25 proporciona una composición de catalizador que comprende

además compuestos de organoboro u organoborato. Tales compuestos incluyen compuestos de boro neutros, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroorgano boro y
5 los compuestos de fluoroorgano borato.

Cualquiera de los compuestos de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato puede usarse con la presente invención. Ejemplos de los compuestos de fluoroorgano borato que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan
10 a, boratos de arilo fluorados, tales como tetrakis-(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio,
15 tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Ejemplos de los compuestos de fluoroorgano boro que pueden usarse como co-catalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro,
20 tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende ser relacionado por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y los compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "de coordinación
25 débilmente" cuando se combinan con compuestos organometálicos

o de metalloceno, como se describe en la Patente U.S. 5,919,983, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro o bis-boro, un otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768, el contenido de la cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

10 En general, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de las moles totales del compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a las moles totales del compuesto (o compuestos) de metal de transición y/o
15 metalloceno en la composición de catalizador está en un intervalo de aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usada es de aproximadamente 0.5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol
20 de metal de transición y/o compuesto(s) de metalloceno. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es de aproximadamente 0.8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de metal de compuesto(s) de
25 transición y/o metalloceno.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

La presente invención proporciona una composición de catalizador que puede comprender además un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Mientras que no se pretende ser relacionado con la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metalloceno y convertir el metalloceno en uno o más compuestos de metalloceno catiónicos o compuestos de metalloceno catiónicos incipientes. Otra vez, mientras que no se pretende ser relacionado con la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando de no alcadienilo, del metalloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o co-catalizador sin considerar si ioniza el metalloceno, extrae un ligando de una manera para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metalloceno, coordina simplemente a un ligando o activa el metalloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active únicamente el compuesto de metal de transición y/o metalloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad

mejorada de una composición de catalizador como una totalidad, comparado con una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de los compuestos iónicos ionizantes incluyen,
 5 pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetracis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetracis(m-tolil)borato de tri(n-butil) amonio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetracis[3,5-bis(trifluoro-
 10 metil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetracis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetracis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis(3,5-
 15 dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetracis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetracis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetracis(2,4-
 20 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato trifenilcarbenio, tetracis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetracis(p-tolil)borato de tropilio, tetracis(m-tolil)borato
 25 de tropilio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio,

tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetracis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio,
 tetracis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
 tetracis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato
 5 de litio, tetracis(p-tolil)borato de litio, tetracis(m-
 tolil)borato de litio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de
 litio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de litio,
 tetrafluoroborato de litio, tetracis(pentafluorofenil)borato
 de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetracis(p-tolil)borato
 10 de sodio, tetracis(m-tolil)borato de sodio, tetracis(2,4-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetracis(3,5-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio,
 tetracis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato
 de potasio, tetracis(p-tolil)borato de potasio, tetracis(m-
 15 tolil)borato de potasio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de
 potasio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetrafluoroborato de potasio,
 tetracis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 tetrafenilaluminato de litio, tetracis(p-tolil)aluminato de
 20 litio, tetracis(m-tolil)aluminato de litio, tetracis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetracis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de
 litio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 tetrafenilaluminato de sodio, tetracis(p-tolil)aluminato de
 25 sodio, tetracis(m-tolil)aluminato de sodio, tetracis(2,4-

dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de los compuestos iónicos ionizantes se describen en la patente U.S. Nos. 5,576,259 y 5,807,938, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia en su totalidad.

15 MONÓMEROS DE OLEFINA

Los reactivos insaturados que pueden emplearse con las composiciones de catalizadores y los procesos de polimerización de esta invención incluyen compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen por lo menos un enlace doble olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización usando una olefina simple tal como etileno o propileno, así como copolimerización, terpolimerización, etc., reacciones usando una monómero de olefina con por lo menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros,

terpolímeros, etc., de etileno resultantes, en general, contienen una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad menor de comonomero (<50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. Los comonomeros que
5 pueden copolimerizarse con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, insustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas pueden
10 emplearse en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones de catalizadores de esta invención incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-
15 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno; 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que
20 incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también pueden polimerizarse como se describió anteriormente. El estireno también puede emplearse como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina es etileno;
25 alternativamente, el monómero de olefina es propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con por lo menos un comonómero. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, ejemplos de los comonómeros de olefina apropiados incluyen, pero no se limitan, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero basada en el peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de

aproximadamente 0.1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonomero basada en el peso total del monomero y comonomero. Incluso en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor es de
5 aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonomero basada en el peso total del monomero y comonomero.

Mientras que no se pretende que sea relacionado por esta teoría, cuando las olefinas ramificadas, sustituidas o
10 funcionalizadas se usan como reactivos, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o disminuir el proceso de polimerización. De esta manera, la o las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina removida algo del enlace doble carbono-carbono no sería esperada para impedir
15 la reacción de la manera en que lo harían los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, por lo menos un monomero/reactivo es etileno, de modo que las polimerizaciones son ya sea una
20 homopolimerización que involucra únicamente etileno, o copolimerizaciones con una diferente olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o insustituida. Además, las composiciones de catalizadores de esta invención pueden usarse en la polimerización de
25 compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a,

1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones de catalizadores de la presente
5 invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar
homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de
tales procesos de polimerización de olefinas comprende poner
en contacto una composición de catalizador con por lo menos
un monómero de olefina y opcionalmente por lo menos un
10 comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para
producir un polímero de olefina, en donde la composición de
catalizador comprende por lo menos un compuesto de metal de
transición o metaloceno y por lo menos un soporte activador.
Por lo menos el soporte activador comprende por lo menos una
15 alúmina recubierta de sílice tratada con por lo menos un
anión de extracción de electrones, en donde, en general, por
lo menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación
en peso de alúmina a sílice en un intervalo de
aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1. Por lo menos un
20 anión de extracción de electrones puede comprender fluoruro,
cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato y
similares, o cualquier combinación de los mismos.

A menudo, una composición de catalizador de la presente
invención, empleada en un proceso de polimerización de
25 olefina, puede comprender además por lo menos un compuesto de

organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio apropiados pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención se destinan para cualquier método de polimerización de olefinas usando los diferentes tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diferentes tipos de reactores incluyen los que pueden referirse como reactores de lotes, suspensión, fase gas, solución, alta presión, tubulares o autoclave. Las condiciones de polimerización para los diferentes tipos de reactores son bien conocidas para los experimentados en la técnica. Los reactores en fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender ciclos verticales u horizontales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Por ejemplo, la reacción de polimerización puede

llevarse a cabo en un reactor en fase gaseosa, un reactor de ciclo, un reactor de tanque agitado, o una combinación de los mismos. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos podrían usar
5 descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir recirculación parcial o completa del monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la
10 presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en los reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo
15 de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores.
20 Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores subsecuentes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que comprende, pero no se limita a,
25 reactores de ciclos múltiples, reactores de gases múltiples,

una combinación de reactores de ciclo y gas, reactores a alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con espira y/o gas. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

5 De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de suspensión de ciclo que comprende ciclos verticales u horizontales. Un monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero puede
10 alimentarse continuamente a un reactor de ciclo, en donde se presenta la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en el reactor de polimerización y la remoción continua de este
15 reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor puede expandirse para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Las diferentes tecnologías pueden usarse para esta etapa de
20 separación, que incluyen, pero no se limitan a, expansión que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización por suspensión típico
25 (también conocido como el proceso de forma de partícula), se

describe, por ejemplo, en las patentes U.S. Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada una de las cuales se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

5 Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que es polimerizado y los hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de los diluyentes apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos
10 tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en ciclo se pueden presentar bajo condiciones volumétricas en donde no se usa un diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de
15 propileno como se describe en la patente U.S. No. 5,455,314, que se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender por lo menos un
20 reactor en fase gas. Tales sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros continuamente recirculados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de recirculación puede
25 extraerse del lecho fluidizado y recircularse nuevamente en

el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y puede adicionarse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gas multi-etapa de las olefinas, en donde las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, mientras que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gas se describe en las patentes U.S. Nos. 5,352,749, 4588,790 y 5,436,304, cada una de las cuales se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se adicionan el monómero fresco, los iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden intermezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener las condiciones de

reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución, en donde el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación apropiada u otro medio. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso monomérico. Si se desea, el monómero/comonómero puede llevarse a la fase vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a través de toda la zona de reacción. Se usan medios adecuados para disipar el calor de polimerización exotérmico.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de por lo menos un sistema de alimentación de materia prima, por lo menos un sistema de alimentación para los catalizadores o componentes catalizadores y/o por lo menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores apropiados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia

prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, recirculación, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de proceso.

5 Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades del polímero deseadas incluyen temperatura, presión y la concentración de los diferentes reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización apropiada puede ser cualquier temperatura debajo de la temperatura de des-polimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esta incluye de 10 aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 70°C a 15 aproximadamente 100°C o de aproximadamente 75°C a 20 aproximadamente 90°C.

Las presiones apropiadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de ciclo es 25 típicamente menor de 1000 psig. La presión para la

polimerización en fase gaseosa es usualmente a aproximadamente 200 a 500 psig. La polimerización a alta presión en los reactores tubulares o autoclave se corre en general de aproximadamente 20,000 a 75,000 psig. Los
5 reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que se presenta a temperaturas y presiones generalmente mayores. La operación por encima del punto supercrítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

10 De acuerdo con un aspecto de esta invención, puede controlarse la relación de hidrógeno al monómero de olefina en el proceso de polimerización. Esta relación en peso puede oscilar de 0 ppm a aproximadamente 10,000 ppm de hidrógeno, con base en el peso del monómero de olefina. Por ejemplo, el
15 reactivo o relación de alimentación de hidrógeno al monómero de olefina puede controlarse a una relación en peso que cae dentro de un intervalo de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 7500 ppm, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o de aproximadamente 10 ppm a
20 aproximadamente 1000 ppm.

También se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno pueden impulsarse al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente U.S. No. 5,739,220 y la Publicación de patente U.S. No.
25 2004/0059070, las descripciones de las cuales se incorporan

en la presente por referencia en su totalidad.

En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de etileno, sin considerar el comonómero(s) empleado, en general se controla a una relación en peso dentro de un intervalo de aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 1000 ppm, pero el objetivo de la relación en peso específico puede depender del peso molecular del polímero deseado o del índice de fusión (MI). Para los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI alrededor de 1 g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno puede caer típicamente dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 300 ppm, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 250 ppm, o de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm.

La concentración de los reactivos que entran al reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso terminal propuesto que será formado por la resina polimérica y el método de formación de tal producto puede determinar finalmente las propiedades y atributos del polímero deseado. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tensión, flexión, impacto, deslizamiento, relajación de esfuerzo y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de

fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fracturas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

5 La presente invención también se relaciona con, y abarca, los polímeros de olefina producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente. Los artículos de manufactura pueden formarse de, y pueden comprender, los polímeros de olefina producidos de acuerdo
10 con esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero
15 de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por las diferentes técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de poliolefinas. Los artículos de manufactura pueden formarse de, y pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se
20 proporcionan a continuación.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con esta invención tienen en general un índice de fusión de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el
25 intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 g/10

min, o de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 20 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0.5 a 5 aproximadamente 10, o de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6 g/10 min.

La densidad de los polímeros a base de etileno producidos usando uno o más compuestos de metal de transición y/o metaloceno y soportes activadores de la presente 10 invención cae típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 0.87 a aproximadamente 0.97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo de aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.96 g/cm³. Incluso en otro aspecto, la 15 densidad está en un intervalo de aproximadamente 0.90 a aproximadamente 0.95 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0.91 a aproximadamente 0.94 g/cm³.

En un aspecto, los polímeros de la presente invención (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros a base de etileno, 20 etc.) pueden tener bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menor de aproximadamente 10 ramificaciones de cadena larga (LCB) por millón de átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de 25 carbono totales es menor de aproximadamente 9;

alternativamente, menor de aproximadamente 8;
alternativamente, menor de aproximadamente 7;
alternativamente, menor de aproximadamente 6; o
alternativamente, menor de aproximadamente 5, LCB por millón
5 de átomos de carbono totales. Además, los polímeros de la
presente invención pueden tener menos de aproximadamente 4,
menos de aproximadamente 3 o menos de aproximadamente 2, LCB
por millón de átomos de carbono totales, en otros aspectos de
esta invención. Por ejemplo, los polímeros de olefina de la
10 presente invención pueden tener aproximadamente 1 LCB por
millón de átomos de carbono totales, o menos de
aproximadamente 1 LCB por millón de átomos de carbono
totales.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, un
15 polímero producido usando una composición de catalizador que
emplea un soporte activador de alúmina recubierta de sílice -
por ejemplo, alúmina recubierta de sílice fluorada - puede
resultar en una disminución significativa en el contenido de
LCB, por ejemplo, comparado con un polímero producido usando
20 una composición de catalizador que emplea un soporte
activador de alúmina recubierta de sílice convencional - por
ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en
peso de alúmina a sílice de aproximadamente 0.05:1 a
aproximadamente 0.25:1. El número de LCB's en un polímero
25 producido usando una composición de catalizador de la

presente invención puede ser menor de aproximadamente 70% del número de LCB's en un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de alúmina recubierta de sílice convencional (es decir, a las mismas condiciones de reacción, usando los mismos otros componentes catalizadores, el mismo tratamiento químico aniónico, etc.). Por ejemplo, el número de LCB's en un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser menor de aproximadamente 50%, o menor de aproximadamente 35%, del número de LCB's en un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional.

El número de LCB por millón de átomos de carbono totales puede medirse de una gráfica de $\log(\eta_0)$ contra $\log(M_w)$. Los polímeros de polietileno lineal se observan que siguen una relación de ley de potencia entre su viscosidad de corte cero, η_0 , y su peso molecular promedio ponderal, M_w , con una potencia muy cercana a 3.4. Esta relación se muestra por una línea recta con una pendiente de 3.4 cuando el logaritmo de η_0 se grafica contra el logaritmo de M_w . Las desviaciones de este línea polimérica lineal en general se aceptan que son causadas por la presencia de LCB. Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada de la gráfica lineal de $\log(\eta_0)$ vs. $\log(M_w)$ para frecuencias dadas de LCB

como una función del Mw del polímero. Ver "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," *J. Mol. Struct.* 485-486, 569-584 (1999), que se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. Los polímeros de esta invención
5 pueden desviarse sólo ligeramente de la ley de potencia 3.4 bien conocida "línea de Arnett" que se usa como una indicación de un polímero lineal (ver *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 649, incorporada en la presente por referencia en su totalidad).

10 El parámetro CY-a para los polímeros a base de olefina descritos en la presente (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros a base de etilen, etc.) puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 0.8. En un aspecto, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo
15 de aproximadamente 0.35 a aproximadamente 0.75. En otro aspecto, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.7. En aún otro aspecto, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0.45 a aproximadamente 0.65. En aún otro
20 aspecto, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 0.6.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de alúmina recubierta de sílice -
25 por ejemplo, alúmina recubierta de sílice fluorada - puede

resultar en un aumento significativo en el parámetro CY-a, por ejemplo, comparado con un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de sílice-alúmina convencional - por ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en peso de alúmina a sílice de aproximadamente 0.05:1 a aproximadamente 0.25:1. El parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser de por lo menos aproximadamente 10% mayor que el parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional (es decir, a las mismas condiciones de reacción, usando los otros mismos componentes catalizadores, el mismo tratamiento químico aniónico, etc.). Por ejemplo, el parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser de por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 30% o por lo menos aproximadamente 50%, mayor que el parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional.

Los polímeros de etileno, ya sea homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etcétera, pueden formarse en diferentes artículos de manufactura. Los artículos que pueden comprender los polímeros de esta invención pueden incluir,

pero no se limitan a, una película agrícola, una pieza automotriz, una botella, un tambor, una fibra o una tela, una película de empackado alimenticio o un recipiente, un artículo de servicio alimenticio, un tanque de gasolina, una geomembrana, un recipiente casero, un recubrimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una hoja o cinta, un juguete, y similares. Los diferentes procesos pueden emplearse para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformado y similares. Además, los aditivos y modificadores a menudo se adicionan a estos polímeros para proporcionar un procesamiento de polímero benéfico o atributos de producto de uso final.

EJEMPLOS

La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no se elaborarán de ninguna manera para imponer limitaciones para el alcance de esta invención. Los otros diferentes aspectos, modalidades, modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en la presente, pueden sugerir estos mismos a un experimentado en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención o el alcance de las

reivindicaciones anexas.

Las caracterizaciones reológicas se realizaron como sigue: Se realizaron mediciones del corte oscilatorio de deformación pequeña (10%) en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES usando geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190°C. Los datos de la viscosidad del complejo $|\eta^*|$ contra la frecuencia (ω) después se ajustaron a la curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad de corte cero - η_0 , tiempo de relajación viscoso característico - τ_n , y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_n \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de corte del complejo;

η_0 = viscosidad de corte cero;

τ_n = tiempo de relación viscoso;

a = parámetro de "amplitud";

n = fija la pendiente de la ley de potencial final, fijada a 2/11; y

ω = frecuencia angular de la deformación de corte oscilatorio.

Los detalles de la significación y la interpretación del

modelo CY y los parámetro derivados 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*
 5 *Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987); cada una de las cuales se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. El parámetro CY "a" (CY-a) se reporta para algunas de las resinas poliméricas producidas en la presente.

10 Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el solvente, con una velocidad de flujo de 1 mL/minuto a una temperatura de 145°C. BHT
 15 (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0.5 g/L se usó como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 200 µL se usó con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo por calentamiento a 150°C
 20 durante 5 horas con agitación moderada, ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7.8x300 mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal ancho (Phillips Marlex® BHB 5003) para el cual se había determinado el peso molecular.

25 El etileno fue etileno grado polimerización obtenido de

Union Carbide Corporation. Este etileno después se purificó adicionalmente a través de una columna de cuentas de $\frac{1}{4}$ de pulgada de alúmina Alcoa A201, activada a aproximadamente 250°C en nitrógeno. El isobutano fue de grado polimerización
5 obtenido de Phillips Petroleum Company, que se purificó adicionalmente por destilación y luego también se pasó a través de una columna de cuentas de $\frac{1}{4}$ de pulgada de alúmina Alcoa A201, activada a aproximadamente 250°C en nitrógeno. El
10 1-hexeno fue de grado polimerización obtenido de Chevron Chemical Company, que se purificó adicionalmente por purgado con nitrógeno y almacenado sobre un tamiz molecular 13X activado a aproximadamente 250°C. El triisobutilaluminio (TIBA) se obtuvo de Akzo Corporation como una solución molar en heptano.

15 Todas las polimerizaciones se llevaron a cavo en un reactor agitado de un galón. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y se calentó a aproximadamente 120°C. Después de enfriar debajo de aproximadamente 40°C y purgado con vapor de isobutano, el compuesto de metalloceno se cargó al reactor
20 bajo nitrógeno. La cantidad de metalloceno se varió con base en la relación de metalloceno a soporte activador, pero en general estuvo en el intervalo de aproximadamente 0.1 a 3.5 miligramos. Aproximadamente 100 mg del soporte activador (A-S) después se adicionaron al reactor, seguido de
25 aproximadamente 0.3 mL del co-catalizador de

triisobutilaluminio (TIBA) 1M. El reactor después se cerró y, si se observa, se inyectaron aproximadamente 48 g de 1-hexeno en el reactor. Se adicionaron dos litros de isobutano bajo presión, y el reactor se calentó subsecuentemente a
5 aproximadamente 90°C. Los contenidos del reactor se mezclaron a 700 rpm. Después se agregó etileno al reactor y se alimentó a demanda para mantener una presión total constante de aproximadamente 420 psig. El reactor se mantuvo y se controló a 90°C a través del tiempo de corrida de 60 minutos de la
10 polimerización. Una vez que se completó, el isobutano y el etileno se ventearon del reactor, y el reactor se abrió, y el producto polimérico se colectó y se secó.

EJEMPLO 1

15 *Síntesis de un soporte activador de sílice-alúmina fluorado*

Se obtuvo sílice-alúmina de W.R. Grace Company que contiene aproximadamente 13% en peso de alúmina y que tiene un área superficial de aproximadamente 400 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1.2 mL/g. Este material se obtuvo
20 como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 70 micrómetros. Aproximadamente 100 gramos de este material se impregnaron con una solución que contiene aproximadamente 200 mL de agua y aproximadamente 10 gramos de fluoruro ácido de amonio, resultando en un polvo húmedo que
25 tiene una consistencia de arena húmeda. Esta mezcla después

se colocó en un recipiente plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, aproximadamente 10 gramos de esta mezcla pulverizada se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras que el polvo se soportó en el disco, aire (puede ser sustituido con nitrógeno) secado pasándolo a través de una columna de tamiz molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo después de encendió y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora a la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 450°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Después de esto, la sílice-alúmina fluorada se colectó y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de sílice-alúmina fluorada del Ejemplo 1 se abrevia como A-S1. La relación en peso de alúmina a sílice en A-S1 es de aproximadamente 0.15:1.

EJEMPLO 2

Síntesis de un soporte activador de alúmina sulfatada

Se obtuvo boehmita de W.R. Grace Company bajo la

designación "Alúmina A" y que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1.3 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de
5 aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó a una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente 15% de sulfato. Esta mezcla después se colocó en un recipiente plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante
10 aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, aproximadamente 10 gramos de esta mezcla pulverizada se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras que el polvo se soportó en el disco, aire
15 (puede ser sustituido con nitrógeno) secado pasándolo a través de una columna de tamiz molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo después de
20 encendió y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora a la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Después de esto,
25 la alúmina sulfatada se colectó y se almacenó bajo nitrógeno

seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de alúmina sulfatada del Ejemplo 2 se abrevia como A-S2.

5

EJEMPLO 3

Síntesis de un soporte activador de alúmina recubierta de sílice fluorada

Una alúmina recubierta de sílice se obtuvo de Sasol Company bajo la designación "Siral 28M" que contiene
10 aproximadamente 72% en peso de alúmina y que tiene un área superficial de aproximadamente 340 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1.6 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 70 micrómetros. La información adicional
15 sobre los materiales Siral puede encontrarse en W. Daniell et al., "Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low temperature FTIR study," in Applied Catalysis A: General 196 (2000) 247-260, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. El Siral 28M se
20 calcinó primero a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 6 horas, después de impregna a una humedad incipiente de una solución de bifluoruro de amonio al 10% en metanol. Esta mezcla después se colocó en un recipiente plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante
25 aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, aproximadamente 10 gramos de esta mezcla pulverizada se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras que el polvo se soportó en el disco, aire
5 (puede ser sustituido con nitrógeno) secado pasándolo a través de una columna de tamiz molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo después de
10 encendió y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora a la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Después de esto,
15 la alúmina recubierta de sílice fluorada se colectó y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de alúmina recubierta de sílice fluorada del Ejemplo 3 se abrevia como A-S3. La relación en peso de alúmina a sílice en A-S3 es de
20 aproximadamente 2.6:1.

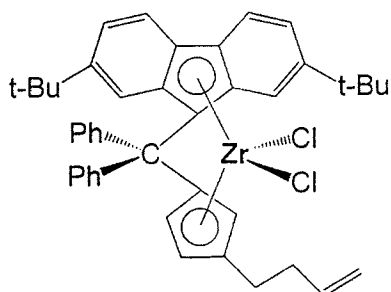
EJEMPLO 4

Comparación de la actividad del catalizador de polimerización usando MET 1 y los soportes activadores de los Ejemplos 1-3

25 El compuesto de metalloceno del Ejemplo 4, abreviado "MET

1," tiene la siguiente estructura (Ph = Fenilo; t-Bu = ter-butilo):

5



El compuesto de metalloceno MET 1 puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado. Una técnica se describe en la publicación de patente U.S. No. 2007-0179044, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

Los soportes activadores de los Ejemplos 1-3 se cargaron en experimentos separados al reactor con diferentes niveles de MET 1, junto con una cantidad constante de co-catalizador TIBA. No se introdujo hexeno. La Figura 1 ilustra la actividad del catalizador de polimerización resultante para cada uno de los tres soportes activadores, como una función de la relación de MET 1 al soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La concentración de MET 1 varió de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micromoles de MET 1 por gramo del A-S. La Figura 1 demuestra que A-S3 proporcionó una mejor actividad de catalizador a niveles bajos de MET 1, muy superior a la de A-S1 y casi dos veces a la de A-S2. Por

esto, sería necesario menos metaloceno en un sistema de catalizador que emplea A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador obtenida con una mayor carga de metaloceno con el soporte activador de A-S2. Dado que el compuesto de metaloceno empleado en un sistema de catalizador de polimerización puede ser un componente costoso, la reducción de la cantidad de metaloceno puede ser un beneficio significativo. La Figura 1 también indica que la actividad usando A-S3 fue comparable con la de A-S2 a la carga de metaloceno más elevada.

La Figura 2 ilustra los mismos datos de la actividad del catalizador de polimerización, pero de hecho, se mide la actividad en unidades de gramos de polietileno producido por gramos de MET por hora. La actividad del catalizador usando A-S2 es relativamente constante a través del intervalo de concentración de MET 1 de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micromoles de MET 1 por gramo de A-S. La actividad de catalizador superior de un sistema que emplea A-S3 a cargas de MET 1 inferiores también se evidencia en la Figura 2.

El peso molecular y otras propiedades de las resinas poliméricas producidas usando A-S3 se comparan con las producidas usando A-S2, a una carga Met 1 de 3.5 mg por 100 gramos del soporte activador, en la siguiente **Tabla I**. El polímero producido usando A-S3 tuvo un peso molecular menor que la producida usando A-S2.

Tabla I. Comparación de propiedades de los polímeros producidos usando A-S2 y A-S3.

5

Tipo A-S	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	PDI	η_0	CY-a
AS-2	87.3	212	385	2.42	5.86E+04	0.4615
AS-3	67.7	194	346	2.86	4.36E+04	0.4930

Comentarios en la **Tabla I:**

- 10
- Mn - peso molecular promedio numérico.
 - Mw - peso molecular promedio ponderal.
 - Mz - peso molecular promedio z.
 - PDI - índice de polidispersidad, Mw/Mn.
 - η_0 - viscosidad de corte cero a 190°C.
- 15
- CY-a - parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

EJEMPLO 5

Comparación de la actividad del catalizador de polimerización usando MET 2 y los soportes activadores de los Ejemplos 1-3

20

El compuesto de metalloceno del Ejemplo 5 fue dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) hafnio (abreviado "MET 2"), que puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado para sintetizar compuestos de metalloceno.

Los soportes activadores de los Ejemplos 1-3 se cargaron

25

en experimentos separados al reactor con diferentes niveles

de MET 2, junto con una cantidad constante de co-catalizador TIBA. Para el Ejemplo 5, el reactor se mantuvo y se controló a 95°C a través de todo el tiempo de corrida de 60 minutos de la polimerización. No se introdujo hexeno. La Figura 3
5 compara la actividad del catalizador de polimerización resultante para cada uno de los tres soportes activadores como una función de la relación de MET 2 al soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La
10 concentración de MET 2 varió de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 micromoles de MET 2 por gramo de A-S. La Figura 3 demuestra que A-S3 proporcionó aproximadamente dos veces la actividad del catalizador en todos los niveles de carga de metalloceno cuando se compara con la actividad de
15 catalizador lograda usando ya sea A-S1 o A-S2.

La Figura 4 ilustra los mismos datos de la actividad del catalizador de polimerización, pero de hecho, se mide la actividad en unidades de gramos de polietileno producido por
gramos de MET 2 por hora. No sólo es la actividad del
20 catalizador en todas las cargas de MET 2 (micromoles de MET 2 por gramo de A-S) mayor para el sistema de catalizador que contiene A-S3, pero la actividad en la carga de metalloceno más baja es de aproximadamente 100,000 gramos de polietileno (por gramo de MET 2 por hora) mayor que la actividad de los
25 sistemas catalizadores usando A-S1 o A-S2. De esta manera,

puede usarse menos metalloceno en un sistema de catalizador que emplea A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador que la lograda con cargas mucho mayores de metalloceno usando ya sea los soportes activadores de A-S1 o
5 A-S2.

EJEMPLO 6

Efecto del pre-contacto en la actividad del catalizador de polimerización de un sistema de catalizador que contiene MET
10 2 y A-S3

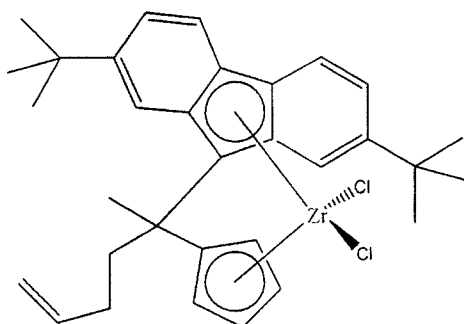
La Figura 5 compara los gramos de polietileno producidos por hora para un sistema de catalizador pre-contactado y para un sistema de catalizador que no se pre-contactó. El procedimiento de polimerización usado para el sistema de
15 catalizador que no se pre-contactó fue sustancialmente el mismo que el empleado en el Ejemplo 5. En este caso, sin embargo, se usó una cantidad fija de aproximadamente 0.3 miligramos de MET 2. Para el sistema de catalizador pre-contactado, MET-2, A-S3 y TIBA se mezclaron primero en un
20 recipiente separado durante aproximadamente 30 minutos antes de introducirse en el reactor y se expusieron a etileno. Como se muestra en la Figura 5, el sistema de catalizador pre-contactado dio un mejoramiento significativo en la actividad de polimerización contra el sistema catalizador que no se
25 pre-contactó.

EJEMPLO 7

Comparación de la actividad del catalizador de polimerización usando MET 3 y los soportes activadores de los Ejemplos 2-3

5 El compuesto de metalloceno del Ejemplo 7, abreviado "MET 3," tiene la siguiente estructura:

10



El compuesto de metalloceno MET 3 puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado. Una de tales técnicas se describe en la patente U.S. 7,064,225, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

Los soportes activadores de los Ejemplos 2-3 se cargaron en experimentos separados al reactor con diferentes niveles de MET 3, junto con una cantidad constante de co-catalizador TIBA. No se introdujo hexeno. La Figura 6 compara la actividad del catalizador de polimerización resultante para A-S2 y A-S3, como una función de la relación de MET 3 al soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La

concentración de MET 3 varió de aproximadamente 5 a aproximadamente 120 micromoles de MET 3 por gramo de A-S. La Figura 6 demuestra que A-S3 proporcionó una mayor actividad de catalizador a cargas de metalloceno inferiores sobre el soporte activador comparado con A-S2.

La Figura 7 ilustra los mismos datos de la actividad del catalizador de polimerización, pero de hecho, la actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producidos por gramo de MET 3 por hora. A cargas de metalloceno de aproximadamente 60 y mayores (micromoles de MET 3 por gramo de A-S), las actividades de los sistemas catalizadores que contienen A-S2 y A-S3 parecieron muy similares. Sin embargo, a cargas bajas de metalloceno, la actividad del catalizador fue mucho mayor para el sistema catalizador que emplea A-S3. Como se mencionó anteriormente, puede usarse menos metalloceno en un sistema de catalizador que emplea A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador que la lograda con cargas mucho mayores de metalloceno usando el soporte activador A-S2.

20

EJEMPLO 8-10

Efecto de la concentración de fluoruro sobre la actividad de soportes de alúmina recubierta de sílice fluorada

El soporte de alúmina recubierta de sílice usado en los Ejemplos 8-10 fue el mismo que la alúmina recubierta de

sílice de alto contenido de alúmina empleada en el Ejemplo 3, que contiene aproximadamente 72% en peso de alúmina. Para los Ejemplos 8-10, este mineral no calcinado se impregnó a una humedad incipiente con una solución de fluoruro de amonio al 5%, 10% ó 15% en metanol, seguido de la calcinación a una temperatura de aproximadamente 600°C durante aproximadamente tres horas, en la manera descrita en el Ejemplo 3.

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7, excepto que en este caso, la carga de MET 3 se fijó a 3.5 miligramos por 100 g del soporte activador.

La **Tabla II** resume la actividad de los datos del catalizador para los Ejemplos 8-10. Para este grupo de condiciones, el nivel de fluoruro a aproximadamente NH_4HF_2 al 10 por ciento en peso, proporcionó la actividad de catalizador más alta. Los resultados en la **Tabla II** también indican que la pre-calcinación del soporte de alúmina recubierta de sílice antes del tratamiento con fluoruro también puede proporcionar un mejoramiento de la actividad. Por ejemplo, las actividades del catalizador en las **FIGS. 6-7**, usando un soporte pre-calcinado, fueron significativamente mayores que las logradas con el Ejemplo 9, que no precalcinaron el soporte antes del tratamiento con fluoruro.

Tabla II. Ejemplos 8-10 usando el compuesto de metaloceno MET 3.

5	Ejemplo	Fluoruro adicionado	Actividad (basada en A-S)	Actividad (basada en MET 3)
	8	5%	2433	41.7
	9	10%	3129	55.4
10	10	15%	1833	31.4

Comentarios en la **Tabla II**:

- El fluoruro adicionado es el por ciento en peso de la solución de NH_4HF_2 .
- La actividad basada en el A-S está en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
- La actividad basada en MET 3 está en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

20

EJEMPLOS 11-17

Efecto de la relación en peso de alúmina a sílice en la actividad de los soportes de alúmina recubierta de sílice fluorada

25 La **Tabla III** lista los soportes de sílice, alúmina,

sílice-alúmina o alúmina recubierta de sílice que tienen diferentes relaciones de alúmina a sílice, empleados en los Ejemplos 11-17. El grado de sílice-alúmina usado en el Ejemplo 16 fue el mismo que el empleado en el Ejemplo 1, y el
5 grado de alúmina usado en el Ejemplo 11 fue el mismo que el empleado en el Ejemplo 2. El grado de sílice usado en el Ejemplo 17 fue sílice grado 952 de W.R. Grace Company. Las alúminas recubiertas de sílice usadas en los Ejemplos 12-15 se obtuvieron de Sasol, cada una fabricada mediante la misma
10 técnica, pero con una relación en peso de alúmina a sílice diferente.

Cada soporte se pre-calcinó primero a 600°C, luego se impregnó con bifluoruro de amonio al 10% en metanol, luego se calcinó a 600°C, de la manera descrita en el Ejemplo 3. Las
15 polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7 (por ejemplo, 100 mg de A-S, 0.3 mmol de TIBA), excepto que en este caso, la carga de MET 3 se fijó a aproximadamente 3.5 mg, y se cargaron aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno al reactor.

20 Como se muestra en la **Tabla III**, las actividades del catalizador de los Ejemplos 12-15 fueron superiores a las actividades del catalizador de los Ejemplos 11 y 16-17. Debido al exceso de MET 3 que se usó, son bajas las actividades basadas en la cantidad de MET 3 que se empleó, en
25 unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por

hora.

Tabla III. Ejemplos 11-17 usando el compuesto de metaloceno MET 3.

5

Ejemplo	Relación de alúmina a sílice	Actividad (basada en A-S)	Actividad (basada en MET 3)
11	Alúmina	1688	46
12	19:1	2109	74
13	4:1	5291	192
14	2.6:1	6300	200
15	1.5:1	7295	174
16	0.15:1	60	6
17	Sílice	0	0

10

15

Comentarios en la **Tabla III**:

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina recubierta de sílice.
- La actividad basada en A-S está en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
- La actividad basada en MET 3 está en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

20

25

EJEMPLOS 18-24

Composiciones de catalizadores que contienen soportes activadores de MET 3 y alúmina recubierta de sílice con aniones simples y dobles

5 El compuesto de metaloceno, MET 3, se usó en los Ejemplos 18-24. La **Tabla IV** lista los soportes activadores empleados en los Ejemplos 18-24, y la actividad del catalizador respectivo, parámetro CY-a y Tangente Delta (a 0.1/segundo) para cada ejemplo. La alúmina sulfatada en el
10 Ejemplo 18 se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2. La alúmina fluorada en el Ejemplo 19 se preparó como en el Ejemplo 1, excepto que el soporte fue "Alúmina A" de W.R. Grace Company.

La alúmina clorada en el Ejemplo 20 se preparó como
15 sigue. Aproximadamente 10 gramos de "Alúmina A" de W.R. Grace Company se colocaron en un tubo de cuarzo de 2 pulgadas suspendido en un vidrio sinterizado fritado. Se pasó nitrógeno a través del lecho de alúmina a una velocidad de 0.1 pies/segundo. Un honor eléctrico alrededor del tubo de
20 cuarzo se encendió y la temperatura se elevó a aproximadamente 600°C durante 1.5 horas, después aproximadamente 1 mL de CCl₄ líquido se inyectó y se evaporó en la corriente de nitrógeno, y se puso en contacto con el lecho de alúmina. La etapa de calcinación se continuó durante
25 2 horas, luego la alúmina clorada se enfrió y se almacenó sin

exposición a la atmósfera.

La sílice-alúmina fluorada en el Ejemplo 21 se preparó como en el Ejemplo 1. La alúmina recubierta de sílice fluorada en el Ejemplo 22 se preparó como en el Ejemplo 3.

5 Las alúminas recubiertas de sílice aniónicas dobles en los Ejemplos 23-24 se prepararon como sigue. La alúmina recubierta de sílice Siral 28M del Ejemplo 3 se usó para los Ejemplos 23-24, después de calcinarse primero en aire a 600°C. Para el soporte activador sulfatado-fluorado,

10 aproximadamente 10 gramos de alúmina recubierta de sílice calcinada se suspendieron en metanol que contiene aproximadamente 0.5 gramos de bifluoruro de amonio y aproximadamente 0.8 gramos de ácido sulfúrico. El metanol después de vaporizó y el soporte seco se calcinó en

15 nitrógeno a 600°C durante tres horas. El soporte activador fosfatado-fluorado se preparó usando el mismo procedimiento, excepto que se usaron 0.8 gramos de ácido fosfórico en lugar del ácido sulfúrico.

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como

20 se describe en el Ejemplo 7 (por ejemplo, 100 mg de A-S, 0.3 mmol de TIBA), excepto que en este caso, la carga de MET 3 se fijó a aproximadamente 3.5 mg, y se cargaron aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno al reactor.

Como se muestra en la **Tabla IV**, las actividades del

25 catalizador de los Ejemplos 22-24 fueron superiores a las

actividades del catalizador de los Ejemplos 18-21. El parámetro CY-a en la **Tabla IV** puede ser un indicador del contenido de LCB. Los Ejemplos 22-24 muestran aumentos significativos en el parámetro CY-a comparado con el Ejemplo 5 21.

La tangente delta es el módulo de pérdida dividido por el módulo de almacenamiento a una frecuencia de corte. Los datos en la **Tabla IV** se tomaron a una frecuencia de corte baja de 0.1/segundos. La tangente delta puede ser sensible a 10 los efectos de LCB. En general, una tangente delta superior significa que el polímero se relaja fácilmente, con poco almacenamiento de la deformación, y que el polímero tiene una LCB relativamente menor, asumiendo que todas las otras consideraciones son iguales (por ejemplo, peso molecular, 15 distribución de peso molecular, etc.).

Tabla IV. Ejemplos 18-24 usando el compuesto de metalloceno MET 3.

20	Ejemplo	Soporte activador	Relación de alúmina a sílice	Actividad (basada en A-S)	CY-a	Tangente Delta
	18	Alúmina sulfatada	Alúmina	1270	0.4020	14.43
	19	Alúmina fluorada	Alúmina	3110	0.1980	4.12
25	20	Alúmina clorada	Alúmina	362	0.1334	1.53

	Ejemplo	Soporte activador	Relación de alúmina a sílice	Actividad (basada en A-S)	CY-a	Tangente Delta
	21	Sílice-alúmina fluorada	0.15:1	1612	0.1727	7.05
5	22	Alúmina recubierta de sílice fluorada	2.6:1	6349	0.2204	5.44
	23	Alúmina recubierta de sílice sulfatada+fluorada	2.6:1	4936	0.3148	9.99
10	24	Alúmina recubierta de sílice fosfatada+fluorada	2.6:1	5129	0.2940	8.79

Comentarios en la **Tabla IV**:

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina recubierta de sílice.
- La actividad basada en A-S está en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
- CY-a - parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

EJEMPLOS 25-32

Composiciones de catalizadores que contienen MET 4 y soportes de activadores de alúmina recubierta de sílice con aniones simples y dobles

El compuesto de metalloceno de los Ejemplo 25-32 fue

dicloruro de etilen bis-indenil zirconio (abreviado "MET 4"), que puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado para sintetizar los compuestos de metalloceno.

La **Tabla V** lista los soportes activadores empleados en los Ejemplos 25-32, y la actividad del catalizador respectivo, parámetro CY-a y la tangente delta (a 0.1/segundos) para cada ejemplo. Los soportes activadores de los Ejemplos 25-27 y 29-32 se prepararon como se lista para el soporte activador respectivo en los Ejemplos 18-24. La alúmina fosfatada-fluorada del Ejemplo 28 se preparó de una manera similar a los Ejemplos 23-24, excepto que la "Alúmina A" de W.R. Grace Company fue el material iniciador.

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo de la manera como los Ejemplos 18-24 (por ejemplo, 100 mg de A-S, 0.3 mmol de TIBA), excepto que en este caso, la carga de MET 4 se fijó a aproximadamente 3.5 mg, y se cargaron aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno al reactor.

Como se muestra en la **Tabla V**, las actividades del catalizador de los Ejemplos 30-32 fueron superiores a las actividades del catalizador de los Ejemplos 25-29. Los Ejemplos 30-32 también demostraron aumentos significativos en la tangente delta (a 0.1/segundos) y el parámetro CY-a comparado con el Ejemplo 29.

Tabla V. Ejemplos 25-32 usando el compuesto de metaloceno MET

4.

5	Ejemplo	Suporte activador	Relación de alúmina a sílice	Actividad (basada en A-S)	CY-a	Tangente delta
	25	Alúmina sulfatada	Alúmina	180	0.4734	2.89
	26	Alúmina fluorada	Alúmina	21	0.3741	1.34
	27	Alúmina clorada	Alúmina	71	0.3827	1.88
10	28	Alúmina fosfatada+fluorada	Alúmina	455	0.5192	2.56
	29	Sílice-alúmina fluorada	0.15:1	151	0.3581	1.17
15	30	Alúmina recubierta de sílice fluorada	2.6:1	9101	0.4759	5.78
	31	Alúmina recubierta de sílice Sulfatada+fluorada	2.6:1	6694	0.5588	3.69
20	32	Alúmina recubierta de sílice fosfatada+fluorada	2.6:1	6410	0.4017	5.00

Comentarios en la **Tabla V**:

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina

recubierta de sílice.

- La actividad basada en A-S está en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
- CY-a - parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

5

EJEMPLOS 33-39

Síntesis de soportes activadores de alúmina recubierta de sílice fluorada que tienen relaciones en peso variadas de alúmina a sílice

- 10 Los soportes activadores fluorados de los Ejemplos 33-39 se prepararon como sigue. El Ejemplo 33 se preparó como en el Ejemplo 26. Para los Ejemplos 34-39, la "Alúmina A" de W.R. Grace, que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de 1.3 mL/g, se usó como el
- 15 material iniciador. La alúmina se calcinó primero a 600°C. Luego, se trataron muestras de 10 gramos de la alúmina calcinada con cantidades variadas de tetraetóxido de silicio (orto), como sigue. Cada muestra de alúmina de 10 gramos respectiva se suspendió en 50 mL de metanol, que contuvo un
- 20 cantidad blanco de Si(OEt)₄. El metanol se evaporó, y luego se adicionó 1 gramo de bifluoruro de amonio disuelto en 30 mL de metanol para crear una consistencia de arena húmeda. El metanol se evaporó nuevamente y el óxido sólido tratado químicamente se calcinó a 600°C durante 3 horas en nitrógeno.
- 25 Después del enfriamiento, la alúmina recubierta de sílice

fluorada se enfrió, y se almacenó sin exposición a la atmósfera.

Estos soportes activadores de alúmina fluorada o alúmina recubierta de sílice fluorada se probaron para la actividad
5 de polimerización con 3 mg de MET 3 y 1 mL de TIBA 1 M en heptano (el Ejemplo 35 usó 1.8 mg de MET 3). Las cantidades del soporte activador estuvieron en el intervalo de 25 mg a 55 mg. Las polimerizaciones en 1L de isobutano se llevaron a cabo durante aproximadamente 30 minutos a 80°C, presión del
10 reactor de 450 psig y una carga de 40 mL de 1-hexeno.

Las relaciones en peso de alúmina a sílice de los soportes activadores fluorados usados en los Ejemplos 33-39, y la actividad del catalizador de polimerización resultante, se muestran en la **Tabla VI**. Debido al exceso de MET 3 que se
15 usó, las actividades basadas en la cantidad de MET 3 que se empleó, en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora, son bajas - comparar el Ejemplo 35 (1.8 mg de MET 3) con el Ejemplo 36 (3 mg de MET 3).

Tabla VI. Ejemplos 33-39 usando el compuesto de metaloceno MET 3.

5

10

Ejemplo	Relación de alúmina a sílice	Actividad (basada en A-S)	Actividad (basada en MET 3)
33	Alúmina	21	0.3
34	19:1	4027	52
35	7.3:1	4042	108
36	7.3:1	6280	69
37	3.6:1	6277	31
38	1.8:1	5612	78
39	1.2:1	5760	120

15

- Comentarios en la **Tabla VI**:
- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de alúmina recubierta de sílice.
 - La actividad basada en A-S está en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
 - La actividad basada en MET 3 está en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador, caracterizado porque comprende:

(a) por lo menos un compuesto de metal de transición o
5 compuesto de metalloceno; y

(b) por lo menos un soporte activador;

en donde por lo menos un soporte activador comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, en donde:

10 por lo menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, y

por lo menos un anión de extracción de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato,
15 bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

2. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación en peso de alúmina a sílice está en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1.

20 3. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos un soporte activador comprende por lo menos alúmina recubierta de sílice tratada con por lo menos dos aniones de extracción de electrones, y en donde por lo menos dos aniones de
25 extracción de electrones comprenden fluoruro y fosfato,

fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato.

4. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos una
5 alúmina recubierta de sílice tiene un área superficial en un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g, un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 mL/g, y un tamaño de partícula en un intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros.

10 5. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos una alúmina recubierta de sílice se produce por un proceso que comprende:

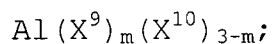
proporcionar por lo menos una fuente de alúmina, por lo
15 menos una fuente de alúmina que comprende una alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de los mismos;

poner en contacto por lo menos una fuente de alúmina con una solución o suspensión que comprende por lo menos un
20 solvente y por lo menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice con la calcinación;

depositar un recubrimiento de por lo menos un compuesto que contiene silicio en por lo menos una porción de por lo menos una fuente de alúmina; y

25 remover el solvente.

6. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque además comprende por lo menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



5 en donde:

X^9 es un hidrocarbilo;

X^{10} es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y

m es de 1 a 3, inclusive.

10 7. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque además comprende por lo menos un co-catalizador opcional, en donde por lo menos un co-catalizador opcional es por lo menos un compuesto de aluminóxano, por lo menos un compuesto de organoboro u
15 organoborato, por lo menos un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

8. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque además comprende por lo menos un soporte activador opcional, en donde por lo menos
20 un soporte activador opcional es 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 bromada, sílice-zirconia
25 sulfatada, sílice-titania fluorada o combinaciones de las

mismas.

9. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque una actividad del catalizador de la composición de catalizador es mayor de
5 aproximadamente 1000 gramos de polietileno por gramo de soporte activador por hora bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como un diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C y una presión del reactor de 420 psig.

10 10. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque una actividad de catalizador de la composición de catalizador es mayor de aproximadamente 25,000 gramos de polietileno por gramo de compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno
15 por hora bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C y una presión de reactor de 420 psig.

11. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos un
20 compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno comprende un compuesto de *ansa*-metalloceno.

12. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos un compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno
25 comprende un compuesto de metalloceno sin puente.

13. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la composición de catalizador comprende:

(a) por lo menos un compuesto de metal de transición o
5 compuesto de metaloceno;

(b) por lo menos un soporte activador; y

(c) por lo menos un compuesto de organoaluminio;

en donde por lo menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos;

en donde por lo menos un soporte activador comprende por
15 lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, en donde:

por lo menos un alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1 y

20 por lo menos un anión de extracción de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

14. Un proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque comprende:

25 poner en contacto una composición de catalizador con por

lo menos un monómero de olefina y opcionalmente por lo menos un monómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende por lo menos un compuesto de metal de transición o compuesto de metalloceno, y por lo menos un soporte activador, en donde:

por lo menos un soporte activador comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, en donde:

10 por lo menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, y

por lo menos un anión de extracción de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, 15 bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque por lo menos un monómero de olefina es etileno, y por lo menos un comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 20 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de los mismos.

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, 25 caracterizado porque el polímero de olefina tiene menos de

aproximadamente 5 ramificaciones de cadena larga (LCB) por millón de átomos de carbono totales.

17. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque el polímero de olefina tiene un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.7.

18. Un polímero de olefina, caracterizado porque se produce mediante el proceso de conformidad con la reivindicación 14.

10 19. Un artículo, caracterizado porque comprende el polímero de olefina de conformidad con la reivindicación 18.

20. Un soporte activador, caracterizado porque comprende por lo menos una alúmina recubierta con sílice tratada con por lo menos un anión de extracción de electrones, en donde:

15 por lo menos una alúmina recubierta de sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, y

por lo menos un anión de extracción de electrones comprende cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato, triflato y fosfato o una combinación de los mismos.

20

1/7

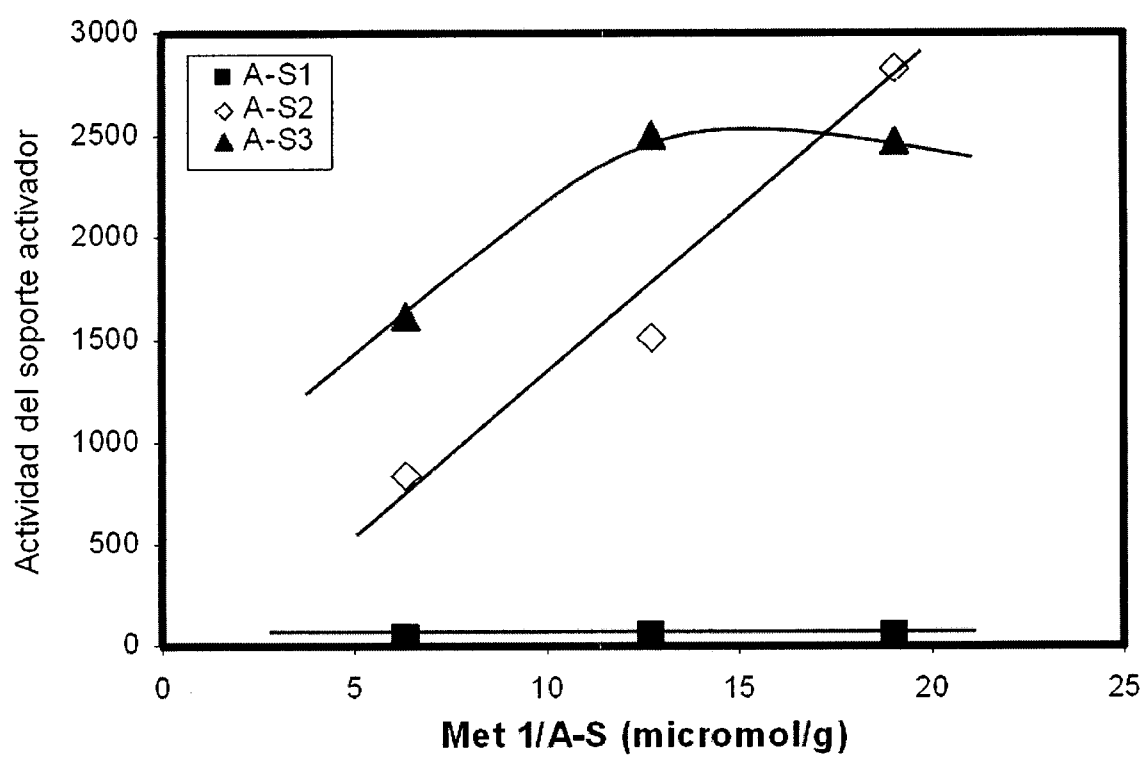


FIG. 1

2/7

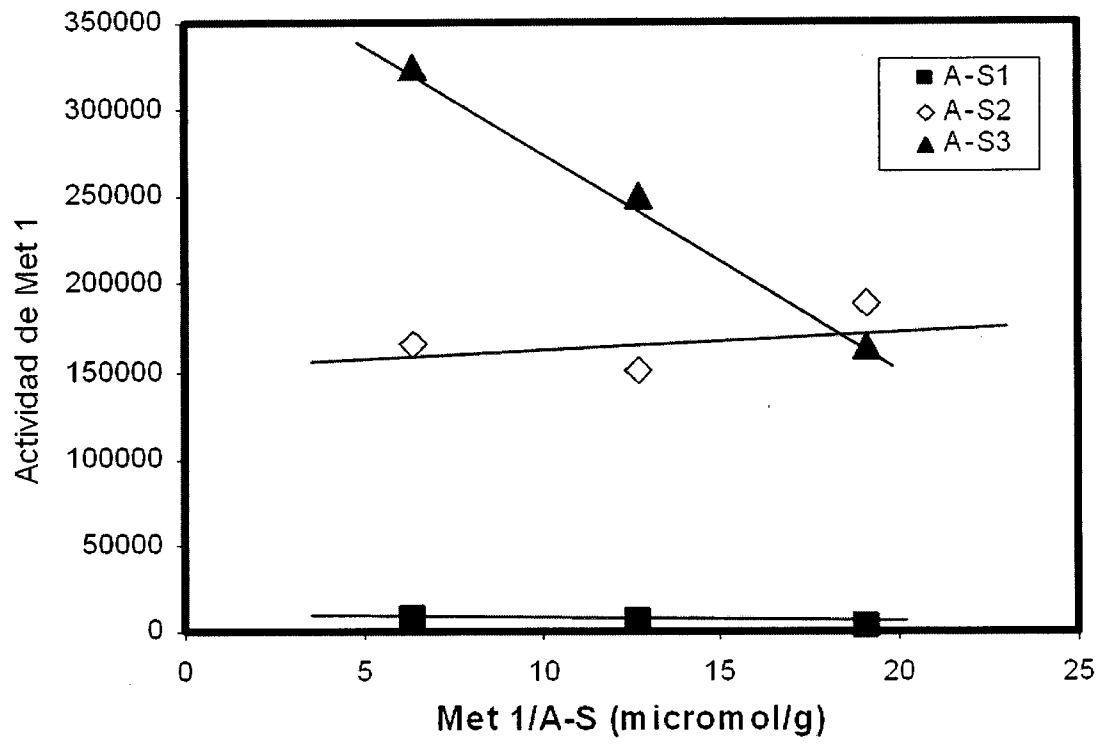


FIG. 2

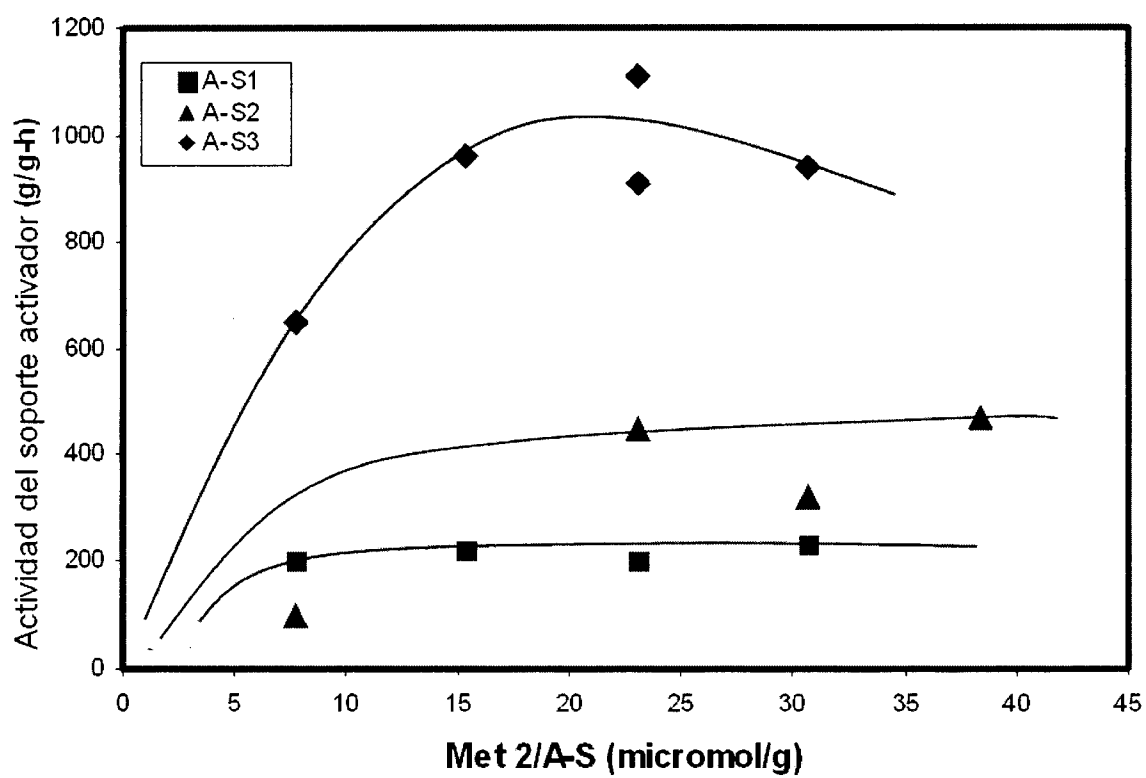


FIG. 3

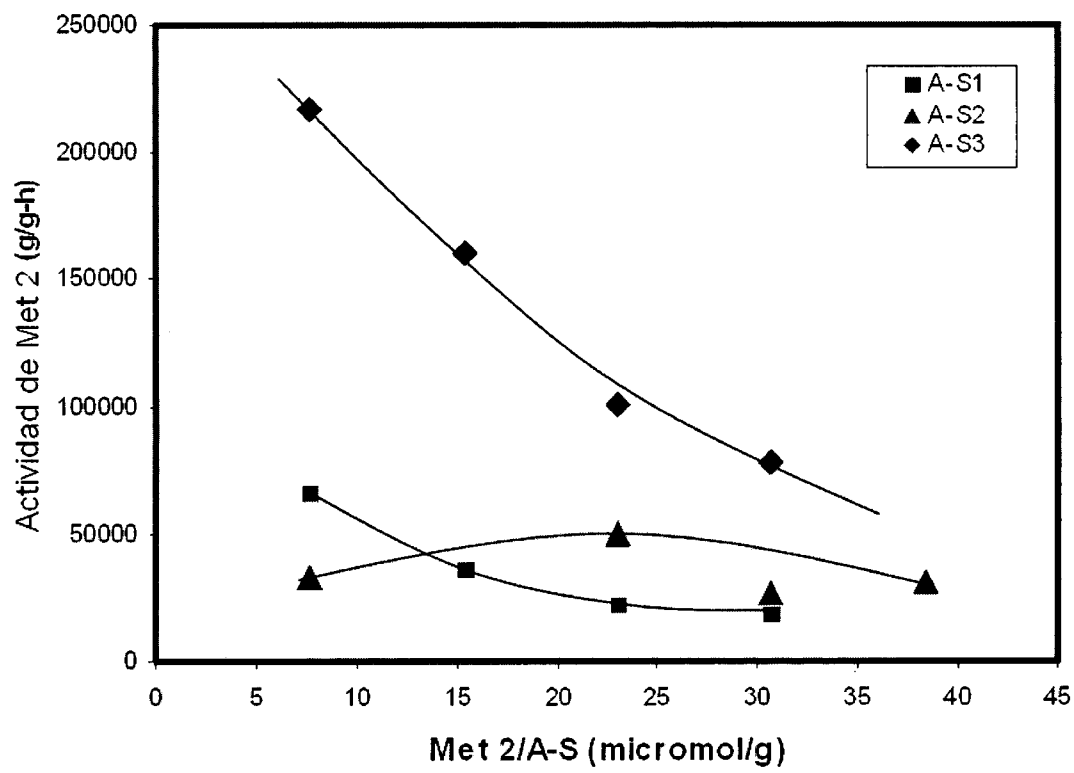


FIG. 4

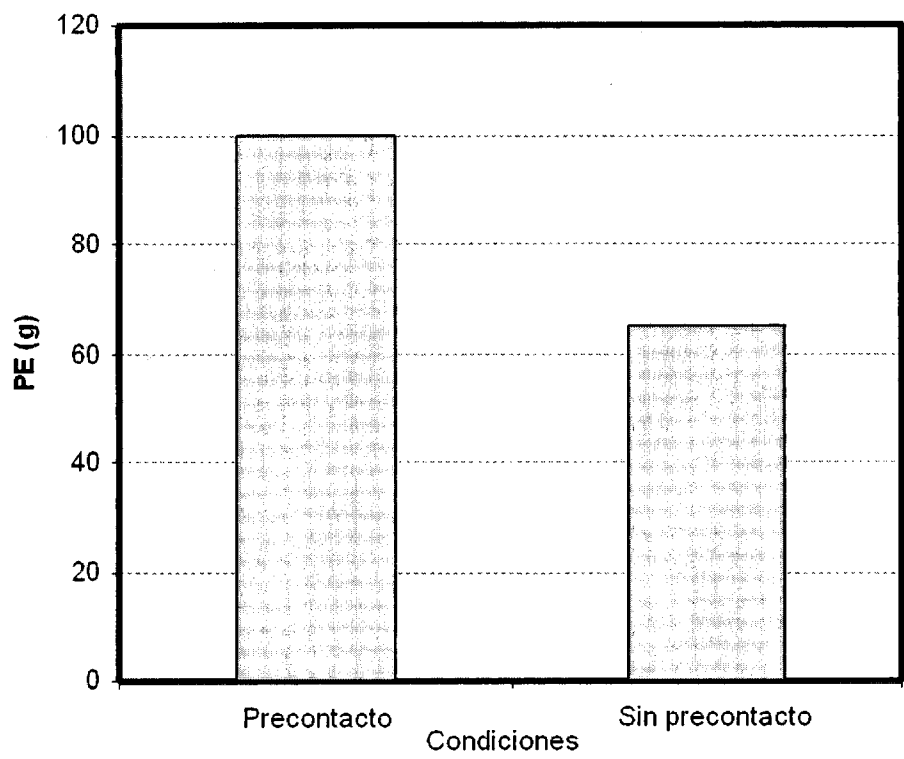


FIG. 5

6/7

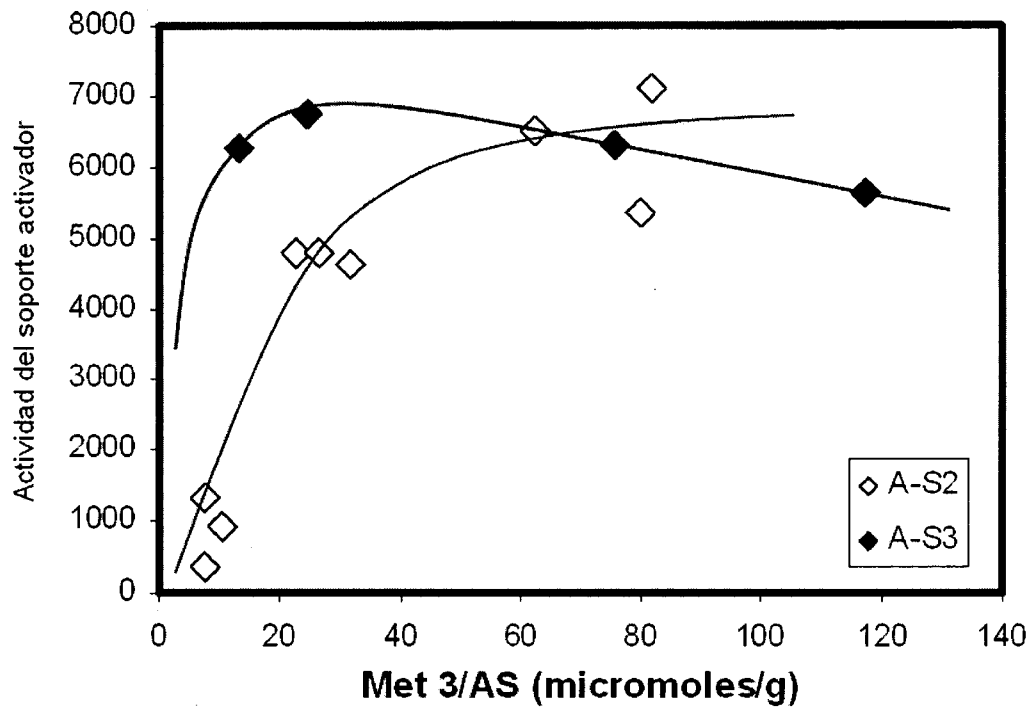


FIG. 16

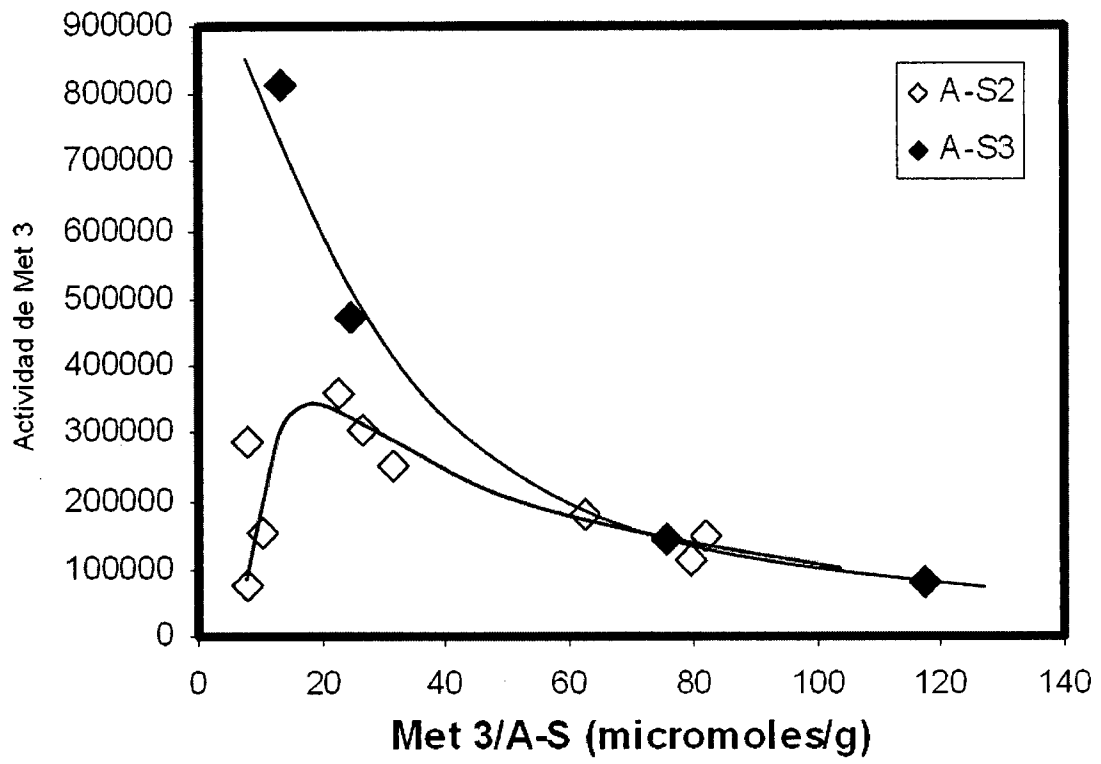


FIG. 7

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	A  No. 10-117972- -00000-0000
---	---

PATENTE DE INVENCION ☒ **MODELO DE UTIL**

Fecha: 2010-09-23 15:36:47 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 186

☒	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 ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.

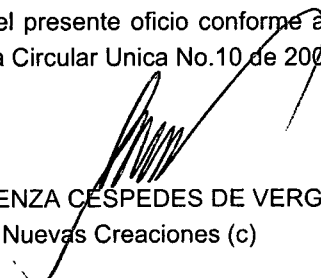
REFERENCIA	Radicación No.	10 117972
	Trámite	2
	Evento	1
	Actuación	430
	Oficio No.	E13075

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Adecuar el título, este debe definir en forma breve y precisa el objeto de la invención y estar acorde con la descripción y las reivindicaciones. No será adecuado el uso de nombres propios o marcas registradas o similares para designar productos.

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha **07 OCT. 2010**
adpa11