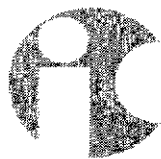


PCT



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Ira. 11 PATENTE/II Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios 99

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

11-3211

54. TÍTULO COMPOSICIONES DE CATALIZADORES DE
METALOCENO INTERMEDIO Y SUS PRODUCTOS POLIMERICOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 31/22

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.

14-02-2011

(Com) 9 folios
18-02-2011



No. 11-003211- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26
Tra: 11 PATENTEIYI
Act: 411 PRESENTACION

Dep: 2020 DIR NUEVASOR
Lve: 378 FASENACIONALI
Folios: 99

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I.



Capítulo II.

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: Texas, Estados
Unidos de América

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/004047

Fecha 13 de julio de 2009

Publicación Internacional No. WO 2010/008515 A1

Fecha 21 de enero de 2010

6 TÍTULO (54)

**COMPOSICIONES DE CATALIZADORES DE METALOCENO INTERMEDIO Y
SUS PRODUCTOS POLIMERICOS.**

7 Clasificación Internacional (51)

B01J 31/22

8 Prioridad

SI



NO



(33) País de Origen

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

(32) Fecha

14 de julio de 2008

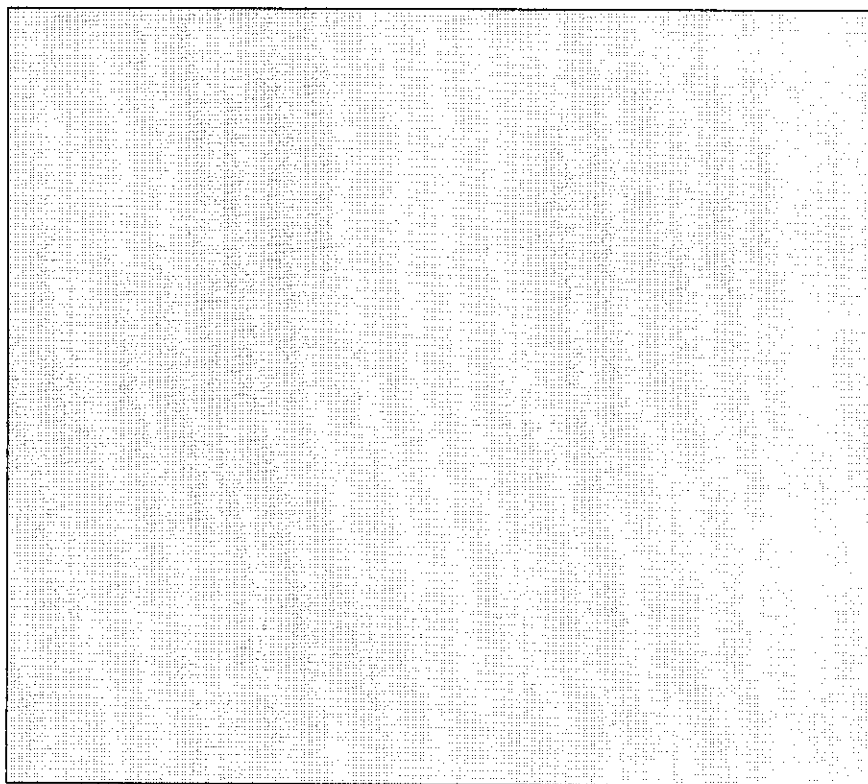
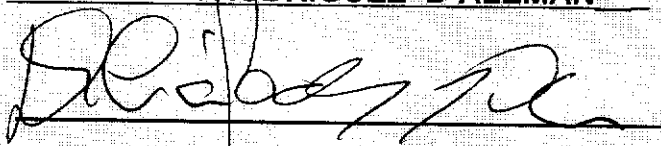
(31) Número de Solicitud

12/172,805

9 Comprobante de pago No. 11-002.326 // 11-002.420 // 11-002.545 // 11-002.546 // 10-111.356

Fecha 12 de enero de 2011 // 27 de diciembre de 2010

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de 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 deposito 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente****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.) **THORN, Matthew G.**
(4858 Bridge Lane, Apt.5, Mason , Ohio 45040, Estados Unidos de América);
- 3.) **BENHAM, Elizabeth, A.**
(9310 Katie Grace Circle, Spring, Texas 77379, Estados Unidos de América)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 002326

Bogotá D.C., 12 de 2011 - 16:56:24

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

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

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353168620	11/01/2011	77.745.000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1. TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR.NULVASOR
Tra. 11 PATENTE/III Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 99

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 002420

Bogotá D.C., 12 de 2011 - 16:56:24

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

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

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353168620	11/01/2011	77.745.000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	200.000.00	200.000.00
			\$200.000.00	

SON: **DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
 Tra: 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASE NACIONAL I
 Act: 411 PRESENTACION Folios: 99

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

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

Enero 12 de 2011 - 16:56:46

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 002545

Bogotá D.C., 12 de 2011 - 16:56:24

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

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

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353168620	11/01/2011	77.745.000.00

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

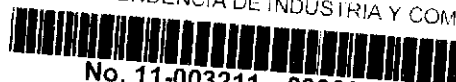
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	14.000.00	14.000.00
				\$14.000.00

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211- -00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 002546
Bogotá D.C., 12 de 2011 - 16:56:24		

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353168620	11/01/2011	77.745.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	14.000.00	14.000.00
		===== \$14.000.00 =====	

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra: 11 PATENTE/II Eve: 378 FASENACIONALI
 Act: 411 PRESENTACION Folios: 99

6

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

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

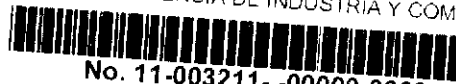
Enero 12 de 2011 - 16:56:52

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

00000000000000000000

RENTA ANUAL DE EXCEDENTE : 1.111.756
RENTA : 1.111.756

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Fra 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 99

RENTA ANUAL DE EXCEDENTE

RENTANTE	TIPO RENT	RANGO	CUENTA	No. RENT	CANTIDAD	MON. RENT
CLARKE ROBERT	CONSEJERIA	RANGO DE RENTAS	CONSEJERIA	20110113	20110113	21,111,756.00

RENTA ANUAL DE EXCEDENTE

RENTANTE	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
----------	----------	----------------

2011-01-13 16:11:26 RENTAS ANUALES DE PROPIEDAD : 21,111,756.00
RENTAS ANUALES DE PROPIEDAD : 21,111,756.00
TOTAL : 21,111,756.00

RENTA ANUAL DE EXCEDENTE

RESPONSABLE :

RENTA ANUAL DE EXCEDENTE AL EXCEDENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE RENTAS, SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA CARTA VIGENTE Y NO PODRA SER
CONSIDERADA POR NINGUN REGISTRO

7

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

CIUDAD DE BOGOTÁ

CERTIFICACION DE EXPOSITO : 10 - 100, 372
FECHA : 10/01/2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Fra. 11 PATENTEYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

EXPOSITANTE	TIPO PAGO	PAIS	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VAL. PAGO
EXPOSITANTE	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	00774557	1174555	2010/01/11	21,36,000.00

ITEM	DESCRIPCION	CANTIDAD	TOTAL
------	-------------	----------	-------

1	80014-01-00	OTROS REQUISITOS DE PROPIEDAD	5,000.00
2	80014-01-00	OTROS REQUISITOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
		TOTAL	10,000.00

FECHA : 10/01/2011

EXPOSITANTE

RENTA DE SALA POLITICO AL EXPOSITANTE

ESTA CERTIFICACION DE EXPOSITO DE PAGO SOLO PARA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA DEMONSTRACION DE LA CAPACIDAD URGENTE Y NO PARA SER
UTILIZADA PARA NINGUN OTRO FIN

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.

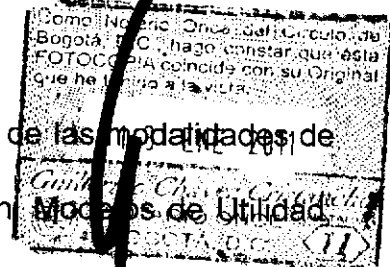
COLOMBIA

(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



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.

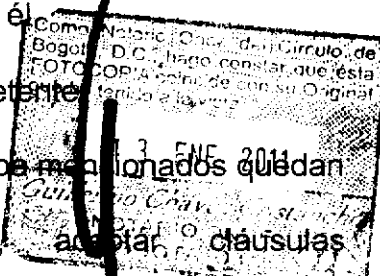
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

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,



06 / 542

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

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)

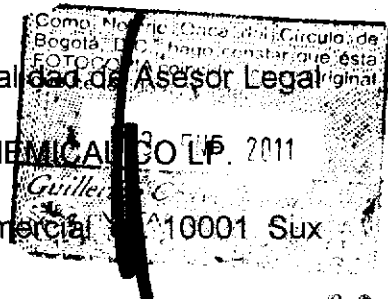
Expedido hoy día 16 de Octubre, 2006, el suscrito Notario CERTIFICA que:

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. 2011

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



05 / 542

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.

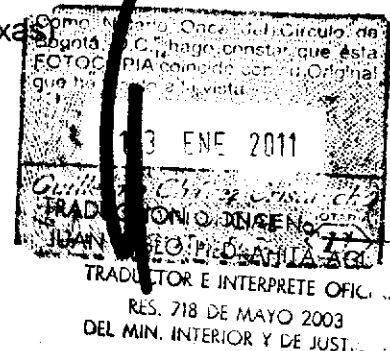
LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(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



APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

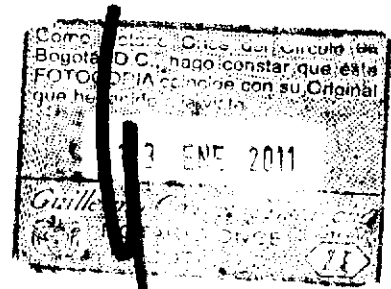
1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. Ha sido firmado por KIM GREGG
3. Obrando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Comisión vence 08-03-10

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.

Juan Pablo Piedrahita Aguilera
57545
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

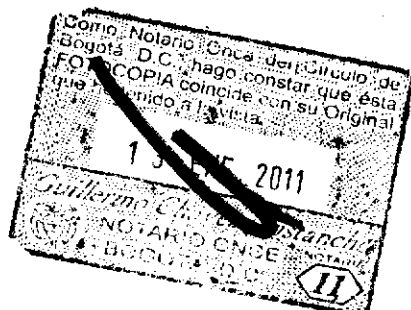
nos

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

539789
Juan Piedrahita

COTA FIRMADA POR EL EXCEL.
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS





p. 853

The State of Texas

Secretary of State

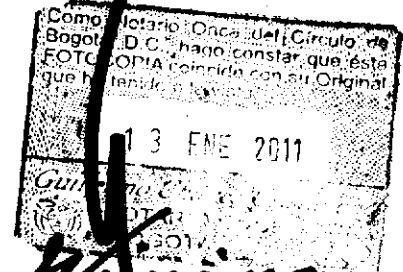
APOSTILLE

(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/clk. No. 061112
JUAN PABLO FLORES VILLON
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
REC. 718 DE MAYO 2006
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

14

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 enseñas 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 faculta (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los

TRADUCCION OFICIAL No. 061512

JUAN PABLO... A...

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

REC. 710 DE MAYO 2006

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

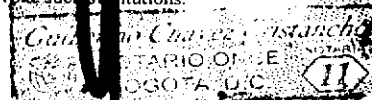
Delaware

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 reserve and take possession of the litigation, defend on and to receive and execute the judgment granted or in process of granting, to act in the case on su Original.
- 7) To ratify or not the officious agency mentioned in article 14.
- 8) I (we) hereby appoint the above mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke the substitutions.



Granted and signed at

on this 16 day of October of 2006

Michael E. Lee
Assistant General Counsel -- IP

13

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona composiciones de catalizadores de polimerización que emplean compuestos de metalloceno intermedios con un ligando que contiene un
5 heteroátomo enlazado al metal de transición. También se proporcionan métodos para elaborar estos compuestos de metalloceno híbridos y para el uso de estos compuestos en las composiciones de catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas.

COMPOSICIONES DE CATALIZADORES DE METALOCENO INTERMEDIO Y SUS
PRODUCTOS POLIMERICOS

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona en general con el campo de la catálisis de polimerización de olefinas, con composiciones de catalizadores, con métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y con poliolefinas. Más específicamente, esta invención se relaciona
10 con compuestos de metalloceno intermedio con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición y con composiciones de catalizadores que emplean tales compuestos híbridos.

 Las poliolefinas, tales como homopolímero de polietileno
15 de alta densidad (HDPE) y copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) pueden producirse usando diferentes combinaciones de sistemas de catalizadores y procesos de copolimerización. Un método que puede usarse para producir tales poliolefinas emplea un sistema de catalizador a base de
20 cromo. Las resinas de HDPE y LLDPE producidas usando un sistema de catalizador a base de cromo tienen, en general, una distribución de peso molecular amplia. Por ejemplo, no son inusuales las resinas que tienen un índice de polidispersidad (PDI) mayor que 6. Las resinas de poliolefina producidas usando
25 un catalizador de cromo también tienen un nivel bajo de ramificación de cadena larga. Esta combinación es difícil de duplicar con otros sistemas de catalizadores comercialmente viables. Los catalizadores de metalloceno, por ejemplo, producen en general poliolefinas con una distribución de peso molecular
30 más estrecha y tienen demasiado poca, o demasiada, ramificación de cadena larga. Asimismo, los sistemas de catalizadores de tipo Ziegler producen resinas de poliolefina que son típicamente más estrechas en la distribución del peso molecular y sustancialmente no tienen ramificación de cadena larga. Las
35 resinas de poliolefina producidas usando un catalizador de Ballard, en general son de peso molecular demasiado alto, tienen una distribución de peso molecular muy amplia y

contienen demasiada ramificación de cadena.

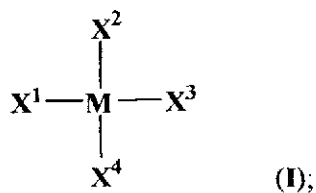
Sería benéfico tener un sistema de catalizador sin cromo que pueda producir un homopolímero o copolímero de poliolefina que tiene la combinación deseada de una distribución de peso molecular relativamente amplia y un nivel relativamente bajo de ramificación de cadena larga. Por lo tanto, es para este propósito que la presente invención se destina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En general, la presente invención se relaciona con nuevas composiciones de catalizadores, métodos para preparar las composiciones de catalizadores, métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones de catalizadores y con artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se relaciona con compuestos de metalloceno intermedios con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición y con composiciones de catalizadores empleando tales compuestos de metalloceno híbridos. Las composiciones de catalizadores de la presente invención que contienen estos compuestos de metalloceno híbridos pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros a base de etileno.

La presente invención describe nuevos compuestos de metalloceno híbridos que tienen un radical de metalloceno y un ligando que contiene un heteroátomo. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, estos compuestos de metalloceno híbridos sin puente tienen la fórmula:

30



en donde:

35

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una

combinación de los mismos;

X^3 es un es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido, cualesquiera sustituyentes en X^3 son independientemente un átomo de
5 hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una combinación de los mismos;

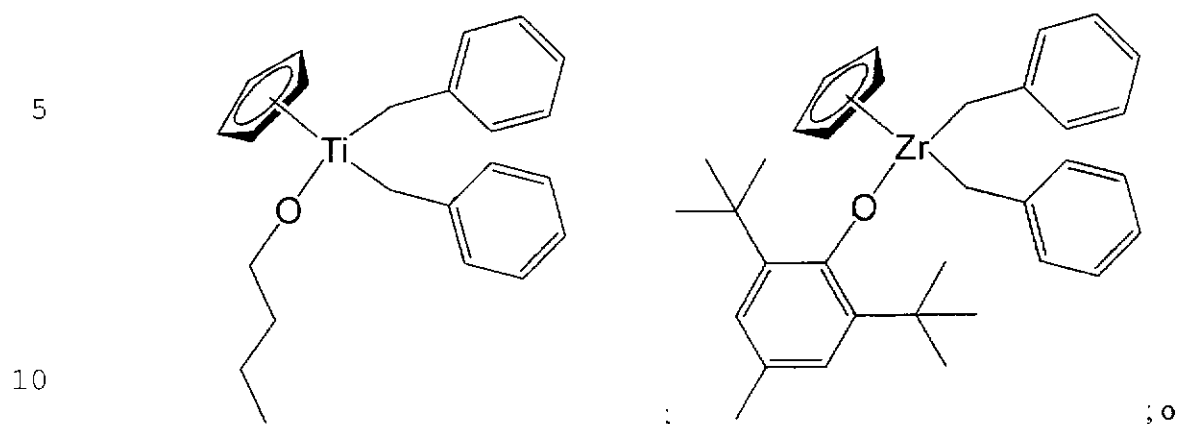
X^4 es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$,
en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente
10 alquenilo, cualesquiera sustituyentes en R^A además del sustituyente alquenilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi sustituido o insustituido; y

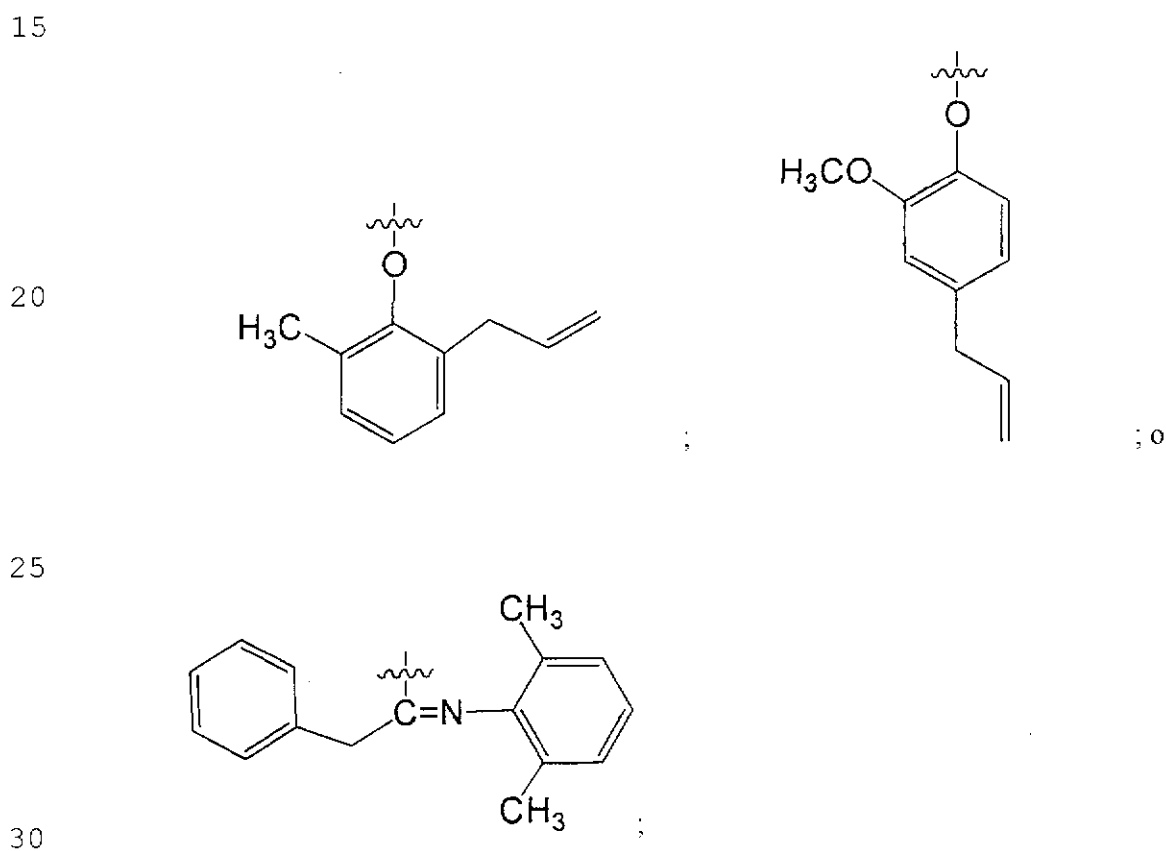
R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un
15 grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una combinación de los mismos.

Las composiciones de catalizadores que contienen estos compuestos de metalloceno híbridos sin puente también se proporcionan por la presente invención. En un aspecto, se
20 describe una composición de catalizador que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. Esta composición de catalizador además puede comprender un compuesto de organoaluminio. El activador puede ser un soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un
25 compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, se proporciona una composición de catalizador que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. En este
30 aspecto, el compuesto de metalloceno híbrido es:



Indenilo(X^4)Zr(CH₂Ph)₂; en donde X^4 es:



y Ph es una abreviación para fenilo. Esta composición de catalizador puede comprender además un compuesto de organoaluminio, y el activador puede ser un soporte de activador, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

La presente invención también contempla un proceso para

polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo el proceso poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero. La composición de catalizador puede comprender un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. Opcionalmente, los compuestos de organoaluminio pueden emplearse en este proceso. El activador puede ser un soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro o compuesto de organoborato, un compuesto iónico ionizante o una combinación de los mismos.

Los polímeros producidos de la polimerización de olefinas, que resultan en homopolímero o copolímero, pueden usarse para producir varios artículos de manufactura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4.

La Figura 2 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del Ejemplo 5 y el Ejemplo 6.

La Figura 3 presenta una viscosidad fundida dinámica contra la gráfica de frecuencia, medida a 190°C, para los polímeros de los Ejemplos 4-7.

La Figura 4 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 8-12.

DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones.

El término "polímero" significa homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y un comonómero. "Polímero" también significa homopolímeros y copolímeros de cualquier monómero de olefina descrito en la presente (por ejemplo, propileno).

El término "co-catalizador" se refiere en general a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un

componente de una composición de catalizador. Además, "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición de catalizador que incluye, pero no se limita a, compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente. El término "co-catalizador" se usa sin considerar la función real del 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 el componente de la composición de catalizador del compuesto de metaloceno híbrido.

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

El término "producto de contacto" describe composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto combinando o mezclando. Además, poner en contacto cualquier componente se 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, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí.

El término mezcla "precontactada" se usa para describir una primera mezcla de componentes de catalizadores que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la

primera mezcla se use para formar una segunda mezcla "post-contactada" o segunda mezcla de componentes de catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. A menudo, la mezcla pre-contactada describe una mezcla de un compuesto (o compuestos) de metalloceno, monómero de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un soporte activador y un compuesto de organoaluminio adicional opcional. De esta manera, pre-contactados describe componentes que se usan para ponerse 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 precontactada y el componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio pre-contactado, una vez que se pone en contacto con el metalloceno y el monómero de olefina, tenga que hacerse reaccionar para formar por lo menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla pre-contactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe como comprendiendo un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

Alternativamente, la mezcla pre-contactada puede describir una mezcla de un compuesto de metalloceno, monómero de olefina y soporte activador, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un co-catalizador de organoaluminio.

De manera similar, el término mezcla "post-contactada" se usa para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo, y un constituyente de la cual es la mezcla "pre-contactada" o primera mezcla de componentes de catalizadores que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "post-contactada" se usa en la presente para describir la mezcla de un compuesto de metalloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio y

soporte activador (por ejemplo, un óxido sólido tratado químicamente), formado del contacto de la mezcla pre-contactada de una porción de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales adicionados para hacer la mezcla post-
 5 contactada. Por ejemplo, el componente adicional adicionado para elaborar la mezcla post-contactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente, y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es el mismo que, o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla
 10 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 tal componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término "metalloceno híbrido", describe un compuesto de
 15 metalloceno intermediario sin puente con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición. Los metallocenos híbridos de esta invención contienen un radical de tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde los radicales η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo,
 20 ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, incluyendo los derivados parcialmente saturados o insaturados o análogos de cualquiera de éstos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención
 25 comprende ligandos parcialmente saturados, tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos
 30 contextos, el metalloceno híbrido se refiere simplemente como el "catalizador", de la misma manera el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique lo contrario, se usan las siguientes abreviaciones: Cp para
 35 ciclopentadienilo; Ind para indenilo y Flu para fluorenilo.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, no dependen

2A

del producto actual que resulta del contacto o la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador, el compuesto de metalloceno híbrido, cualquier monómero de olefina usado para
 5 preparar una mezcla pre-contactada o el soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, pueden incluir las composiciones heterogéneas y las composiciones homogéneas.

10 El término "hidrocarbilo" especifica un grupo de radical de 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
 15 sustituidos de heteroátomos sustituidos, insustituidos, ramificados, lineales de los mismos.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador de óxido sólido", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, indican un sólido, óxido inorgánico de porosidad
 20 relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que se 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 de anión de extracción de
 25 electrones. De esta manera, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende un producto de contacto calcinado de un compuesto de óxido sólido con un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende un compuesto de
 30 óxido sólido ácido, ionizante. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para implicar que estos compuestos son inertes, y tales componentes no deberían construirse como un componente inerte de la composición de catalizador. El soporte activador de la presente invención
 35 puede ser un óxido sólido tratado químicamente.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura presentada también abarca todos

los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de un grupo particular de sustituyentes. La estructura también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en las formas
5 enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, como sería reconocido por un experimentado en la técnica.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Éstos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de enteros, un
10 intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, etcétera. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención del Solicitante es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría
15 abarcar razonablemente, que incluye los puntos terminales del intervalo así como cualesquiera sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalos abarcados allí. Por ejemplo, cuando los Solicitantes describen o reivindican un radical químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención del
20 Solicitante es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar, consistente con la descripción allí. Por ejemplo, la descripción que un radical sea un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, como se usa en la presente, se relaciona con un
25 radical que puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono), y que
30 incluye también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alifático que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y un grupo alifático que tiene de 8 a 12 átomos de carbono).

De manera similar, otro ejemplo representativo resulta de
35 la relación en peso del organoaluminio a soporte activador en una composición de catalizador proporcionada en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción, tal relación en peso

del compuesto de organoaluminio a soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000, los Solicitantes intentan mencionar que la relación en peso puede seleccionarse de aproximadamente 10:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1:5, aproximadamente 1:10, aproximadamente 1:25, aproximadamente 1:50, aproximadamente 1:75, aproximadamente 1:100, aproximadamente 1:150, aproximadamente 1:200, aproximadamente 1:250, aproximadamente 1:300, aproximadamente 1:350, aproximadamente 1:400, aproximadamente 1:450, aproximadamente 1:500, aproximadamente 1:550, aproximadamente 1:600, aproximadamente 1:650, aproximadamente 1:700, aproximadamente 1:750, aproximadamente 1:800, aproximadamente 1:850, aproximadamente 1:900, aproximadamente 1:950 o aproximadamente 1:1000. Además, la relación en peso puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000 (por ejemplo, la relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente deberían interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes reservan el derecho de condicionar o excluir cualesquiera números individuales de tal grupo, incluyendo cualesquiera sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que pueden reivindicarse de acuerdo con un intervalo o de cualquier manera, si por cualquier razón los Solicitante eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, explicar una referencia que los Solicitantes podrían desconocer en cualquier momento de la publicación de la solicitud. Además, los Solicitante reservan el derecho de condicionar o excluir cualesquiera sustituyentes individuales, análogos, compuestos, ligandos, estructuras o grupos de los mismos, o cualquiera de los miembros de un grupo reivindicado, si por cualquier razón

los Solicitantes eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia que los Solicitantes podrían desconocer en el momento de la publicación de la solicitud.

- 5 El uso de los términos más amplios, tales como "que comprende", "incluye", "que tiene" debería entenderse para proporcionar un soporte para los términos más estrechos "que consiste esencialmente de" o "que consiste de" o "comprendido sustancialmente de". El uso del término "opcionalmente" con
10 respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende que significa que se requiere el elemento objetivo, o alternativamente, que no se requiere.

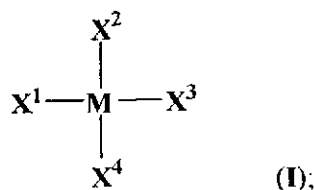
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 15 En general, la presente invención se relaciona con nuevas composiciones de catalizadores, métodos para preparar las composiciones de catalizadores, métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas, usados las resinas poliméricas producidas tales composiciones
20 de catalizadores, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se relaciona con compuestos de metalloceno intermedios con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición, y con composiciones de catalizadores que emplean tales compuestos de
25 metalloceno híbridos.

COMPUESTOS DE METALOCENO HÍBRIDOS

- La presente invención describe nuevos compuestos de metalloceno híbridos que tienen un radical de metalloceno y un
30 ligando que contiene un heteroátomo, y con métodos para elaborar estos compuestos. Por conveniencia, estos compuestos serán referidos en la presente como compuestos de metalloceno híbridos. En un aspecto de esta invención, los compuestos de metalloceno híbridos sin puente tienen la fórmula:

35



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una combinación de los mismos;

X^3 es a es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos;

X^4 es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$,
en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenoilo, cualquiera de los sustituyentes en R^A además del sustituyente alquenoilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, alquenoilo o alcoxi sustituido o insustituido; y

R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos.

La fórmula (I) anterior no se designa para mostrar la estereoquímica o la colocación isomérica de los diferentes radicales (por ejemplo, esta fórmula no se pretende que exhiba los isómeros cis o trans, o los diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos se contemplan y abarcan por esta fórmula.

El metal en la fórmula (I), M, se selecciona de Zr, Hf o Ti. En un aspecto de la presente invención, M es Zr o Ti.

En la fórmula (I), X^1 y X^2 independientemente pueden ser un haluro, tal como un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. Como se usa en la presente, un grupo alifático incluye grupos alquilo y alquenoilo lineales o ramificados. En general, el grupo alifático contiene de 1 a 20 átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo y alquenoilo descritos en la presente se pretende que incluyen todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un radical

dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros se incluyen dentro de esta definición. Como un ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo se entiende que incluye n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo se entiende que incluye n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etcétera. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etil hexilo y neo octilo. Ejemplos de los grupos alquilo apropiados que pueden emplearse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares. Ejemplos de los grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares.

Los grupos aromáticos y combinaciones con los grupos alifáticos incluyen los grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo, alquilo sustituido con naftilo y similares. En general, tales grupos y combinaciones de grupos contienen menos de 20 átomos de carbono. Por esto, los ejemplos no limitantes de tales radicales que pueden usarse en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. Los grupos cíclicos incluyen los radicales cicloalquilo y cicloalquenilo y tales radicales pueden incluir, pero no se limitan a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y similares. Un ejemplo de una combinación que incluye un grupo cíclico es un grupo ciclohexilfenilo. A menos que se especifique lo contrario, cualquier radical aromático o cíclico sustituido usado en la presente se entiende que incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolilo se entiende que incluye cualquier posición de sustituyente posible, esto es, orto, meta o para.

En un aspecto de la presente invención, X^1 y X^2 son

independientemente un grupo alifático sustituido o insustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. En aún otro aspecto, ya sea X^1 o X^2 , o ambos, son trimetilsililmetilo. En aún otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. X^1 y X^2 son independientemente un grupo aromático sustituido o insustituido, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en otro aspecto de la presente invención.

En un aspecto diferente, X^1 y X^2 son ambos átomos de cloro. X^1 y X^2 pueden seleccionarse independientemente de fenilo, naftilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo o ciclohexilfenilo en otros aspectos de esta invención. Incluso en otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente metilo, fenilo, bencilo o un haluro. Además, X^1 y X^2 pueden independientemente metilo, fenilo, bencilo, o un átomo de cloro en otro aspecto de la presente invención.

En la fórmula (I), X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido. En un aspecto de la presente invención, X^3 es un grupo ciclopentadienilo sustituido o insustituido. En otro aspecto, X^3 es un grupo indenilo sustituido o insustituido.

X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo insustituido. Alternativamente, X^3 puede tener uno o más sustituyentes. Cualquiera de los sustituyentes en X^3 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos. Se incluye hidrógeno, por lo tanto, la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo y octahidrofluorenilo. Ejemplos de los alifáticos que pueden emplearse en la presente invención incluyen alquilos y alquénulos, ejemplos de los cuales

incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo, y similares. Los grupos aromáticos
 5 ilustrativos y combinaciones con los grupos alifáticos, como de describió anteriormente, pueden incluir fenilo, tolilo, bencilo y similares. Los sustituyentes cíclicos también se contemplan en la presente, y los ejemplos no limitantes también se proporcionaron anteriormente, que incluyen radicales, tales
 10 como ciclopentilo y ciclohexilo.

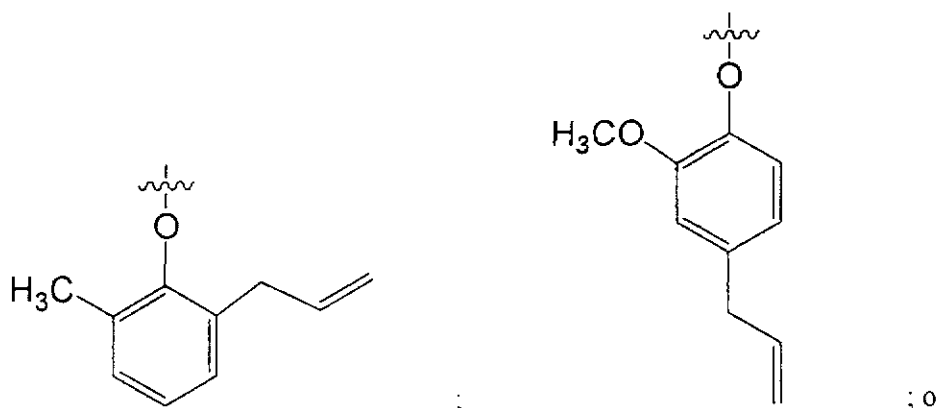
En un aspecto de esta invención, cada sustituyente en X^3 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo. En otro aspecto, los sustituyentes en X^3 se seleccionan independientemente de un
 15 átomo de hidrógeno, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

X^4 en la fórmula (I) es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$. En los radicales $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$ y $-S-R^A$, R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenilo. Ejemplos
 20 de los sustituyentes del grupo alquenilo apropiados incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el sustituyente alquenilo en R^A es un etenilo, un propenilo o un
 25 butenilo.

En algunos aspectos de esta invención, R^A no contiene sustituciones adicionales. En otros aspectos, R^A puede sustituirse adicionalmente con un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi sustituido o insustituido. Por
 30 ejemplo, los alquilo apropiados que pueden ser sustituyentes en R^A incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares. Además del sustituyente alquenilo, R^A puede tener sustituyentes alquenilo adicionales seleccionados de, por ejemplo, un grupo etenilo, un
 35 grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo y un grupo decenilo, y similares. Los sustituyentes

alcoxi en general tienen entre 1 y 20 átomos de carbono e incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, y similares. En un aspecto de la presente invención, cada sustituyente en R^A además del sustituyente alqueni-
 5 lo es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

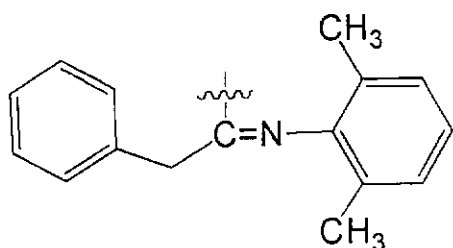
En la fórmula (I), X^4 puede ser $-O-R^A$. Ejemplos no
 10 limitantes de X^4 en este aspecto de la invención incluyen los siguientes radicales:



y similares.

X^4 en la fórmula (I) puede ser $-CR^B=NR^C$, en donde R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una
 25 combinación de los mismos. Ejemplos de los alifáticos que pueden emplearse como R^B y/o R^C incluyen las selecciones de alquilo y alqueni- lo descritas anteriormente. Éstos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo,
 30 butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo, y similares. Los grupos aromáticos ilustrativos y combinaciones con los grupos alifáticos, que también se describieron anteriormente, pueden incluir fenilo, bencilo, tolilo, xililo, y similares. De manera similar, los
 35 sustituyentes cíclicos también pueden emplearse, y como se describió anteriormente, los ejemplos no limitantes incluyen ciclopentilo, ciclohexilo y similares.

En un aspecto de esta invención, R^B y R^C en el radical $-CR^B=NR^C$ son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo o un grupo xililo. En la fórmula (I), X^4 puede ser $-CR^B=NR^C$. Un ejemplo no limitante de X^4 en este aspecto de la invención es el siguiente radical:



10

En la fórmula (I), se describen los grupos alifático, aromático o cíclico sustituido, y combinaciones de los mismos, así como los grupos alquilo, alquenilo o alcoxi sustituidos. Estos grupos descritos en la presente se pretende que incluyen los análogos sustituidos con sustituciones en cualquier posición en estos grupos que se conforman con las reglas normales de valencia química. De esta manera, se contemplan los grupos sustituidos con uno o más de un sustituyente.

Estos sustituyentes, cuando están presentes, se seleccionan independientemente de un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo 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 sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; con tal de que estos grupos no terminen la actividad de la composición de catalizador. Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos.

Ejemplos de los sustituyentes haluro, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

En cada caso, los grupos oxígeno son los grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se

limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-\text{OR}^{\text{x}}$), $-\text{OSiR}^{\text{x}}_3$, $-\text{OPR}^{\text{x}}_2$, $-\text{OAlR}^{\text{x}}_2$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{x} en cada caso puede ser 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 grupos ariloxi ($-\text{OR}^{\text{x}}$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares.

En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-\text{SR}^{\text{x}}$ y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{x} en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

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

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

En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{AsR}^{\text{x}}_2$, $-\text{As}(\text{OR}^{\text{x}})_2$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{x} en cada caso pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen, pero no se limitan a, grupos de haluro de alquilo que comprenden grupos de haluro de alquilo

sustituídos con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(NR^X)H$, $-C(NR^X)R^X$, $-C(NR^X)OR^X$, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a átomos de carbono.

En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen, pero no se limitan, 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 sustituyentes del grupo silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

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

En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, grupos estanilo, tales como grupos alquilestanilo, grupos arilestanilo, grupos arilalquillestanilo, grupos estanoxi (o "estaniloxi") y 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.

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

En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, $-BR^X_2$, $-BX_2$, $-BR^XX$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico, tales como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen

aluminio, que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{AlR}^{\text{X}}$, $-\text{AlX}_2$, $-\text{AlR}^{\text{X}}\text{X}$, en donde X es un grupo monoaniónico, tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^{X} en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de los grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada caso incluyen, pero no se limitan a, $-\text{OAlX}_2$, $-\text{OSiX}_3$, $-\text{OPX}_2$, $-\text{SX}$, $-\text{AsX}_2$, $-\text{PX}_2$ y similares, en donde X es un grupo monoaniónico, tal como 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 tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de los grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogallio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos de metales de organo-transición, y similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, M es Zr o Ti en la fórmula (I), y X^1 y X^2 son grupos metilo, grupos fenilo o grupos bencilo. En este aspecto, X^3 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo insustituido, y X^4 es $-\text{O}-\text{R}^{\text{A}}$. En estos y otros aspectos, R^{A} es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alqueno, tal como propenilo o butenilo. Además, R^{A} puede sustituirse además con, por ejemplo, un grupo metilo o metoxi.

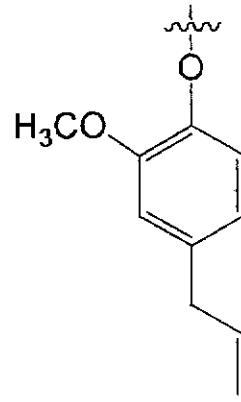
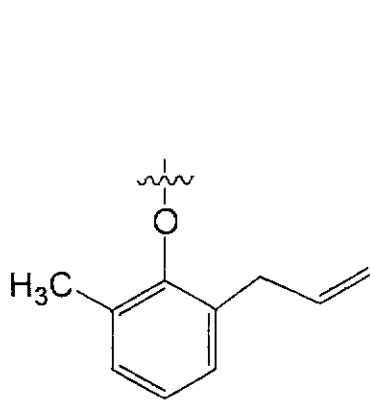
De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, M es Zr o Ti en la fórmula (I), y X^1 y X^2 son grupos metilo, grupos fenilo, o grupos bencilo. En este aspecto, X^3 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo insustituido, y X^4 es $-\text{CR}^{\text{B}}=\text{NR}^{\text{C}}$. En estos y otros aspectos, R^{B} y R^{C} son independientemente un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, o un grupo xililo.

Ejemplos ilustrativos y no limitantes de los compuestos de metalloceno híbridos de la presente invención incluyen

(Ind) (X⁴) Zr(CH₂Ph)₂, en donde Ind es una abreviación para indenilo, Ph es una abreviación para fenilo, y X⁴ es uno de los siguientes radicales:

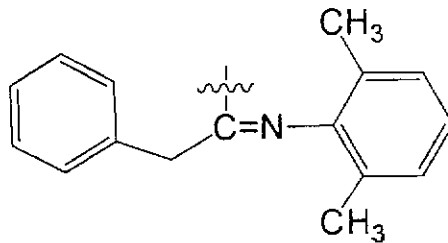
5

10



; 0

15

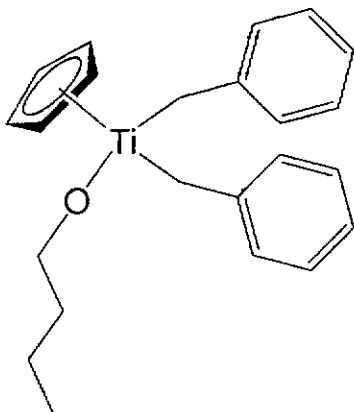


; y similares.

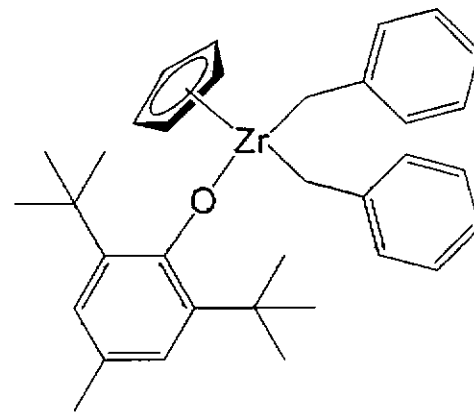
20

Otros compuestos de metalloceno híbridos se contemplan como apropiados para el uso en la presente invención, pero los cuales no caen dentro del alcance de la fórmula (I). Éstos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

25



30



; 0

;

35

y similares. Los compuestos de metalloceno híbridos adicionales pueden usarse de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno híbridas proporcionadas anteriormente.

También se proporcionan métodos para elaborar los

compuestos de metalloceno híbridos de la presente invención. Uno de tales métodos para sintetizar un compuesto de metalloceno híbrido de la presente invención involucra primero la síntesis de, por ejemplo, compuestos de metalloceno intermedios
 5 $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ o $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$. Estos compuestos de metalloceno intermedios pueden sintetizarse de acuerdo con los procedimientos en Scholz et al., "Benzyl compounds of electron-deficient transition metals. The molecular structure of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ and $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$," se describe en *Journal of*
 10 *Organometallic Chemistry* (1993), 443(1), 93-9. Este procedimiento emplea materiales reactantes iniciales que están comercialmente disponibles, por ejemplo, cloruro de bencilmagnesio (PhCH_2MgCl), tricloruro de ciclopentadienilzirconio (CpZrCl_3) y tricloruro de
 15 indenilzirconio (IndZrCl_3).

La síntesis de un compuesto de metalloceno híbrido de la presente invención de $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ o $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ puede realizarse usando un procedimiento representativo descrito en Thorn et al., "Synthesis, structure and molecular dynamics of
 20 $\square^2$ -iminoacyl compounds [$\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\square^2\text{-Bu}^-\text{NCCH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph})$] and [$\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\square^2\text{-Bu}^-\text{NCCH}_2\text{Ph})_2$]," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2002), 17, 3398-3405.

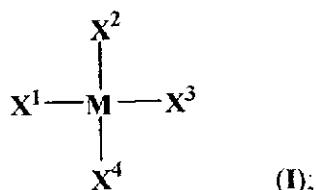
COMPOSICIONES DE CATALIZADORES

25 La presente invención también se relaciona con composiciones de catalizadores que emplean estos compuestos de metalloceno intermedios que tienen un ligando que contiene un heteroátomo. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que
 30 comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. Esta composición de catalizador puede comprender además un compuesto de organoaluminio. El activador puede ser un soporte activador, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico
 35 ionizante o una combinación de los mismos.

Estas composiciones de catalizadores pueden usarse para producir poliolefinas, homopolímeros y copolímeros, para una

variedad de aplicaciones de uso terminal. El compuesto de metaloceno híbrido en estas composiciones de catalizadores tiene la fórmula:

5



en donde:

10

M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una combinación de los mismos;

15

X^3 es a es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos;

X^4 es $-\text{O}-\text{R}^{\text{A}}$, $-\text{NH}-\text{R}^{\text{A}}$, $-\text{PH}-\text{R}^{\text{A}}$, $-\text{S}-\text{R}^{\text{A}}$ o $-\text{CR}^{\text{B}}=\text{NR}^{\text{C}}$,

20

en donde:

R^{A} es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenoilo, cualquiera de los sustituyentes en R^{A} además del sustituyente alquenoilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo o alcoxi sustituido o insustituido; y

25

R^{B} y R^{C} son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos.

30

De acuerdo con éste y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones de catalizadores descritas en la presente pueden contener compuestos de metaloceno de puente o sin puente adicionales, así como más de un activador. Además, también se contempla más de un compuesto de organoaluminio.

35

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un producto de contacto de una compuesto de metaloceno híbrido, un soporte

activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición de catalizador está sustancialmente libre de compuestos de aluminoxano, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición de catalizador tiene actividad catalizadora, que se describirá a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales.

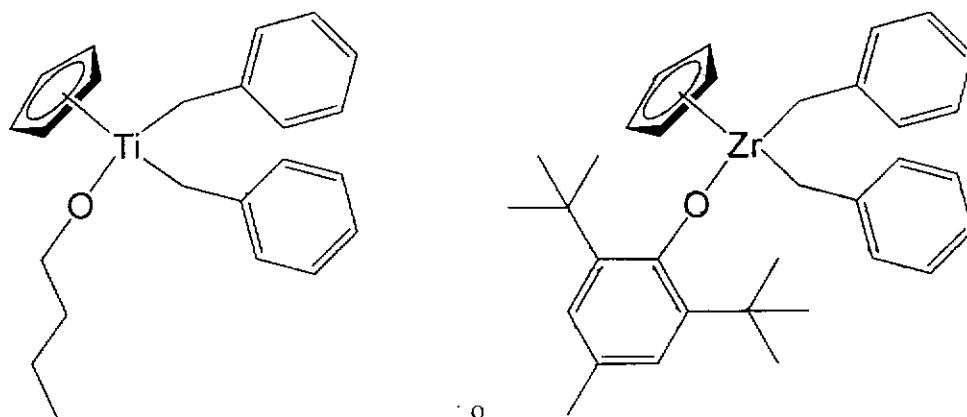
Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, estos compuestos pueden emplearse como activadores. Por ejemplo, se contempla una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno híbrido y un activador, y en este aspecto, el activador es un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos. Puede estar presente más de un activador o co-catalizador en la composición de catalizador.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición de catalizador que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador, en donde el compuesto de metalloceno híbrido es:

20

25

30



;o

y similares, o una combinación de los mismos. Opcionalmente, esta composición de catalizador puede comprender además un compuesto de organoaluminio.

SOPORTE ACTIVADOR

La presente invención abarca diferentes composiciones de catalizadores que contienen un activador, que puede ser un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente.

5 Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, un mineral 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
10 mineral de aluminosilicato no estratificado o cualquier combinación de los mismos. En general, el soporte activador contiene grupos de ácido de Brønsted.

El óxido sólido tratado químicamente exhibe una acidez mejorada comparado con el compuesto de óxido sólido no tratado
15 correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores
20 de la composición del 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
25 sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, aun en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxano, organoboro, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones.
30 Mientras que no se pretende que sea 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 óxido. De esta manera, el soporte activador exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente
35 mayor que la concentración del ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o

ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente o no tratados es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácidos.

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

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de 0.1 cc/g. De
15 acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que 0.5 cc/g. De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que 1.0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial
20 de 100 a 1000 m²/g. En aún otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de 200 a 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de 250 a 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un
25 óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y un elemento seleccionado del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos.
(Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John
30 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 un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr,
35 Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Ejemplos apropiados de los materiales de óxidos sólidos o compuestos que pueden usarse para formar el óxido sólido

tratado químicamente 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, incluyendo óxidos mezclados de los
5 mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

10 El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxido mezclado" de los mismos, tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mezclados tales como sílice-alúmina pueden ser de fases químicas simple o
15 múltiple con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de los óxidos mezclados que pueden usarse en el soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, diferentes minerales
20 de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, aluminato de zinc, y similares.

El componente de extracción de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido una vez
25 el tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con 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
30 orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para tal anión. Ejemplos de los aniones de extracción de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato,
35 fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, que incluyen 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.

De esta manera, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente usado en las composiciones de catalizadores de la presente invención puede ser 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, y similares, o combinaciones de los mismos.

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 cualquier catión que permite que la sal revierta o 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 la sal en el solvente deseado, la carencia de reactividad adversa del catión, los 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 anión de extracción de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquifosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$ y similares.

Además, las combinaciones de uno o más de los diferentes aniones de extracción de electrones, en proporciones variadas, pueden usarse para ajustar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes de extracción de electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez del óxido sólido tratado químicamente deseado. 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.

De esta manera, un ejemplo de tal proceso mediante el cual el óxido sólido tratado químicamente se prepara es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer
5 compuesto de una fuente aniónica de extracción de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y luego se pone en contacto con un segundo compuesto de una fuente aniónica de extracción de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla luego se calcina para formar
10 un compuesto de óxido sólido tratado. En tal proceso, el primero y segundo compuestos de fuente aniónica de extracción de electrones pueden ser los mismos o diferentes compuestos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de
15 óxido inorgánico sólido, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, esto es tratado químicamente con un componente de extracción de electrones, y opcionalmente tratado con una fuente metálica, que incluye sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que
20 contienen metales. Ejemplos no limitantes del metal o el ión metálico incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de los óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión metálico
25 incluyen, 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, aluminato de
30 zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier método capaz de impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente metálica,
35 típicamente una sal o un compuesto que contiene un metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro y similares. Si se desea,

el compuesto que contiene metal se adiciona o se impregna en el óxido sólido en forma de solución, y subsecuentemente se convierte en el metal soportado con la calcinación. Por lo tanto, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un
 5 metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, se usa a menudo zinc para impregnar el óxido sólido debido a que puede proporcionar una actividad catalizadora mejorada a un bajo
 10 costo.

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

Se usan diferentes procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido y una fuente aniónica de extracción de electrones. No se requiere que el compuesto de
 25 óxido sólido sea calcinado antes de poner en contacto la fuente aniónica de extracción de electrones. El producto de contacto se calcina típicamente ya sea durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente aniónica de extracción de electrones. El compuesto de óxido
 30 sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han reportado diferentes procesos para preparar los soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, estos métodos se describen en las patentes U.S. Nos.
 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553,
 35 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.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente de extracción de electrones, típicamente una fuente aniónica de extracción de electrones.

5 Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ión metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene un metal o impregnado con metal. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente
10 aniónica de extracción de electrones se ponen en contacto y calcinan simultáneamente.

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
15 incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. De esta manera, siguiendo cualquier método de contacto, se calcina la mezcla contactada del óxido sólido, anión de extracción de electrones e ión metálico opcional.

20 El soporte activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente) de esta manera puede producirse mediante un proceso que comprende:

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

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

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

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto de fuente aniónica de extracción de electrones para formar una primera mezcla;

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

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un 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.

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención,
5 el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto de la 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
10 electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado en general se lleva a cabo en una atmósfera ambiental, típicamente en una
15 atmósfera ambiental seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de 300°C a 800°C, o alternativamente, a una temperatura de 400°C a 700°C. La calcinación puede llevarse a cabo durante 1 hora a 50 horas, o
20 durante 3 horas a 20 horas. De esta manera, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como
25 aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reducida, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ión haluro,
30 ión sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente con un ión metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato (llamada un "agente de sulfatación"),
35 una fuente de ión cloruro (llamada un "agente de cloración"), una fuente de ión fluoruro (llamada un "agente de fluoración") o una combinación de los mismos, y calcinarse para proporcionar

el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada; una arcilla pilarizada, tal como una montmorillonita de pilar, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ión metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ión de fluoruro puede adicionarse al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente apropiado, tal como alcohol o agua que incluye, pero no se limita, los 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), 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), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 puede usarse como un agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente de fluoración capaz de poner en contacto completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos anteriormente, pueden usarse 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. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o fluoruro mismo también pueden usarse con el óxido sólido si se fluora mientras se calcina. Un método conveniente para poner en contacto el
5 óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de la presente
10 invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ión cloruro puede adicionarse al óxido formando una suspensión del óxido en un
15 solvente apropiado. El óxido sólido 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. Por ejemplo, pueden usarse
20 agentes de cloración volátiles. Ejemplos de los agentes de cloración orgánicos volátiles incluyen, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de
25 hidrógeno gaseoso o cloruro mismo también pueden adicionarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido mientras se
30 calcina.

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido en general es de 2 a 50% en peso, en donde el por ciento en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación.
35 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 3 a 25% en peso, y de acuerdo con otro

aspecto de esta invención, de 4 a 20% en peso. Una vez que se impregna con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método apropiado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, 5 secado por atomización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poro mayor de 0.5 cc/g. 10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor de 0.8 cc/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, mayor de 1.0 cc/g. Además, la sílice-alúmina tiene en general un área superficial mayor de 100 m²/g. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área 15 superficial es mayor de 250 m²/g. Incluso, en otro aspecto, el área superficial es mayor de 350 m²/g.

La sílice-alúmina usada en la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina de 5 a 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de 20 alúmina de la sílice-alúmina es de 5 a 50%, o de 8% a 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse los compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina oscila típicamente de 60% a 90%, o de 65% a 80%, de 25 alúmina en peso. De acuerdo con un aspecto adicional de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un 30 componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata 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 35 comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o

una sal de sulfato, tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza en general formando una suspensión de la alúmina en un solvente apropiado, tal como alcohol o agua, en el que se ha adicionado la concentración deseada del agente de sulfatación.

5 Los solventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad del ión sulfato presente antes de la calcinación es de 0.5
10 partes en peso a 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación es de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido y de acuerdo con
15 un aspecto adicional de esta invención, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ión sulfato a 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, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier
20 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.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el
25 soporte activador usado en la preparación de las composiciones de catalizadores de esta invención comprende un soporte activador de intercambio iónico, que incluye, pero no se limita a compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas y
30 combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, aluminosilicatos estratificados de intercambio iónico, tales como arcillas de pilar se usan como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de intercambio iónico, puede tratarse opcionalmente
35 con 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.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de esta invención comprende 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, aluminosilicatos estratificados de intercambio iónico, tales como arcillas de pilar. Aunque se usa el término "soporte", no se entiende que sea construido como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que será considerada una parte activa de la composición de catalizador, debido a esta asociación íntima con el componente de metaloceno sin puente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales 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 pilarización. Típicamente, el soporte activador del material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han intercambiado de forma iónica con cationes grandes, que incluyen cationes complejos de metales polinucleares, altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores del material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que se han intercambiado de forma 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 comprende una arcilla de pilar (pilarizada). El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia 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 pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con

iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos después se inmovilizan dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten a "pilares" de óxido metálico", que soportan efectivamente las

5 capas de arcilla como 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 de red expandida y se mejora la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y

10 tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla padre usado. Ejemplos de las arcillas de pilarización y pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Cap. 3, pp.

15 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.

El proceso de pilarización usa minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse.

20 Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que puede mejorar la polimerización de las olefinas en la composición de catalizador de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla apropiados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, ambas dioctahédricas (Al) y

25 tri-octahédricas (Mg) y derivados de las mismas, tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mezcladas; las arcilla fibrosas que incluyen, pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y

30 paligorsquitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte activador de la arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

35 La arcilla pilarizada puede pre-tratarse si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pre-trata secando a 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante

3 horas, antes de adicionarse al reactor de polimerización. Aunque se describe un pre-tratamiento ejemplar en la presente, debería entenderse que el pre-calentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo
5 cualquier combinación de temperatura y etapas de tiempo, todas las cuales se abarcan por esta invención.

El soporte activador usado para preparar las composiciones de catalizadores de la presente invención pueden combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no
10 se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-
15 titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de las mismas, o cualquier combinación de las mismas.

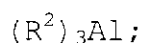
De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno híbridos pueden pre-contactarse con un monómero de olefina y un compuesto de
20 organoaluminio durante un primer periodo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la mezcla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

30 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno híbridos pueden pre-contactarse con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer periodo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la
35 mezcla pre-contactada del compuesto(s) de metalloceno, monómero de olefina y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende

además el organoaluminio se llama una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo antes de introducirse en el reactor de polimerización. Un ejemplo no limitante de pre-
 5 contactar de acuerdo con este aspecto de la invención se ilustra en el siguiente Ejemplo 6.

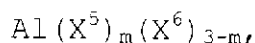
COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En un aspecto, los compuestos de organoaluminio que pueden
 10 usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



en donde R^2 es un grupo alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^2 puede ser etilo, propilo, butilo,
 15 hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



20 en donde X^5 es un hidrocarbilo; X^6 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive.

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

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^6 es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1
 30 a 20 átomos de carbono, un haluro o hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^6 se selecciona independientemente de flúor o cloro. Inclusive en otro aspecto, X^6 es cloro.

En la fórmula, $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no se restringe
 35 para ser un entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos agrupados 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 limitantes específicos de los compuestos de organoaluminio apropiados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método para pre-contactar un compuesto de metalloceno sin puente, híbrido 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 el soporte 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 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 completo puede usarse para preparar la composición de catalizador ya sea en la etapa de precontacto o post-contacto. Alternativamente, todos los componentes de catalizadores se ponen en contacto en una sola etapa.

Además, más de un compuesto organoaluminio puede usarse en la etapa de pre-contacto o post-contacto. Cuando se adiciona un compuesto de organoaluminio en etapas múltiples, las cantidades del compuesto de organoaluminio descritas 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 compuestos de organoaluminio se describen sin tomar en

cuenta si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

5 La presente invención proporciona una composición de catalizador que contiene un activador, y en algunos aspectos de la invención, el activador comprende un compuesto de aluminóxano. Como se usa en la presente, el término "aluminóxano" se refiere a compuestos de aluminóxano,
10 composiciones, mezclas o especies discretas, sin considerar cómo se preparan, forman o de otra manera se proporcionan tales aluminóxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminóxano, en la que el aluminóxano se proporciona como el poli(óxido de
15 hidrocarbilo aluminio) o en la que se proporciona aluminóxano como la combinación de un compuesto de alquilo aluminio y una fuente de protones activos, tales como agua. Los aluminóxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminóxanos.

20 Los otros componentes de catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminóxano en un solvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier solvente que es sustancialmente inerte a los reactivos, intermediarios y productos de la etapa de
25 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.

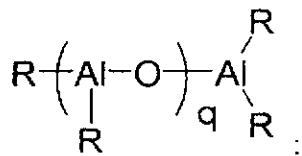
El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un
30 compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de caja, o mezclas de las tres. Se abarcan por esta invención los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a

SA

10 átomos de carbono, y p es un entero de 3 a 20. El radical 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
5 la fórmula:



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

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

De esta manera, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizadores de la presente invención se representan en general por las fórmulas tales como $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$, $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_q \text{AlR}_2$ y similares. En estas fórmulas, el grupo R es
25 típicamente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de los compuestos de aluminóxano que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano y similares, o cualquier combinación de
30 los mismos. Se preparan metilaluminóxano, etilaluminóxano e iso-butilaluminóxano a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a menudo se refieren como poli(óxido de metil aluminio),
35

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. 5 4,794,096.

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 10 organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra simple de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en la presente.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de las moles totales 15 de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a las moles totales del compuesto (o compuestos) de metalloceno híbrido en la composición es en general entre 1:10 y 100,000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 5:1 a 15,000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede adicionarse a una 20 zona de polimerización en intervalos de 0.01 mg/L a 1000 mg/L, de 0.1 mg/L a 100 mg/L o de 1 mg/L a 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse por diferentes procedimientos. Ejemplos de las preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes U.S. Nos. 25 3,242,099 y 4,808,561. Por ejemplo, agua en un solvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Mientras que no se desea ser relacionado por esta declaración, se cree que este método de 30 síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O lineales y cíclicas, ambas de las cuales se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^2)_3Al$ con una sal 35 hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender un activador de organoboro u organoborato. Los compuestos de organoboro u organoborato 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 los compuestos de fluoroorgano borato.

Cualquier compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato apropiado 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 a, boratos de arilo fluorados, tales como N,N-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, N,N-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato y similares, o mezclas de los mismos. Ejemplos de los compuestos de fluoroorgano boro que pueden usarse como co-catalizadores opcionales en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, 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 los compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y los compuestos relacionados, se cree que forman aniones de "coordinación débilmente" cuando se combinan con compuestos organometálicos o metaloceno, como se describe en la patente U.S. 5,919,983. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro o bis-boro, u 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.

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 de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a las moles totales del compuesto

(o compuestos) de metalloceno híbrido en la composición de catalizador está en un intervalo de 0.1:1 a 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usada como un co-catalizador para el metalloceno híbrido es de 0.5 moles a 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metalloceno híbrido sin puente. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es de 0.8 moles a 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metalloceno híbrido.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

La presente invención proporciona además una composición de catalizador que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o co-catalizador para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Mientras que no se pretende que sea relacionado por 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. Nuevamente, mientras que no se pretende ser relacionado por 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 no alcadienilo, tal como X^1 o X^2 , del metalloceno híbrido. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador sin considerar si ioniza el metalloceno híbrido, extrae un ligando X^1 o X^2 de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace metal- X^1 o metal- X^2 en el metalloceno híbrido, coordina simplemente a un ligando X^1 o X^2 o activa el compuesto de metalloceno híbrido por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active únicamente el compuesto de metalloceno híbrido. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la 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, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tri(n-butil)amonio tetrakis(p-tolil)borato, tri(n-butil) amonio
 5 tetrakis(m-tolil)borato, tri(n-butil)amonio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio
 10 tetrakis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilinio
 15 tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato,
 20 trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio,
 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio,
 30 tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio,
 35 tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de

potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetrafluoroborato de potasio,
 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
 5 litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio,
 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
 10 sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(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
 15 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
 20 limitan a éstos; otros ejemplos de los compuestos iónicos
 ionizantes se describen en las patentes U.S. Nos. 5,576,259 y
 5,807,938.

MONÓMEROS DE OLEFINA

25 Los reactivos insaturados que pueden emplearse con las
 composiciones de catalizadores y los procesos de polimerización
 de esta invención incluyen típicamente compuestos de olefina
 que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que
 tienen un enlace doble olefínico. Esta invención abarca los
 30 procesos de homopolimerización usando una olefina simple, tal
 como etileno o propileno, así como reacciones de
 copolimerización con un compuesto olefínico diferente. Los
 copolímeros resultantes contienen en general una cantidad
 principal de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad
 35 menor de comonómero (<50 por ciento en mol), aunque esto no es
 un requerimiento. Los comonómeros que pueden copolimerizarse
 con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su

cadena molecular.

Pueden emplearse en esta invención olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, insustituidas, funcionalizadas y no
5 funcionalizadas. 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-1-penteno, 4-metil-
10 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 incluyen, pero no se
15 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.

Cuando se desea un copolímero, el monómero puede ser, por
20 ejemplo, etileno o propileno, el cual se copolimeriza con un comonómero. Ejemplos de los comonómeros de olefina incluyen, pero no se limitan a, 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-
25 hepteno, 3-hepteno, 1-octeno y similares. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonómero se selecciona de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y estireno o cualquier combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en una
30 zona del reactor para producir el copolímero es de 0.01 a 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 0.01 a 40 por ciento en peso de
35 comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. En aún otra modalidad, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0.1 a 35 por ciento en peso de

comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Aún, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0.5 a 20 por ciento en peso de comonómero con base en peso total del monómero y comonómero.

5 Mientras que no se pretende ser relacionado con esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas 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
10 y/o cíclicas de la olefina removida algo del enlace doble carbono-carbono no sería esperada para impedir la reacción de la manera que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono lo harían. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un monómero/reactivo
15 es etileno, de modo que las polimerizaciones son una polimerización que involucra sólo etileno o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o insustituida diferente. Además, las composiciones de catalizadores de esta invención pueden usarse
20 en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

PREPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE CATALIZADOR

25 En un aspecto, la presente invención abarca una composición de catalizador que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido sin puente y un activador. Tal composición puede comprender además un compuesto de organoaluminio. Los activadores apropiados incluyen, pero no
30 se limitan a, soportes activadores, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares o combinaciones de los mismos.

 Esta invención abarca además métodos para elaborar estas composiciones de catalizadores, tales como, por ejemplo, poner
35 en contacto los componentes de catalizadores respectivos en cualquier orden o secuencia.

 En un aspecto de la invención, un compuesto de metalloceno

híbrido puede pre-contactarse si se desea con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina que va a polimerizarse, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un soporte activador. El primer periodo para el contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto o compuestos de metalloceno híbrido, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio oscila típicamente de 0.1 hora a 24 horas, por ejemplo, de 0.1 a 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos. En otro aspecto de la invención, un compuesto de metalloceno híbrido puede pre-contactarse con un monómero olefínico y un soporte activador durante un primer periodo antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un compuesto de organoaluminio. El primer periodo para el contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto o compuestos de metalloceno híbrido, el monómero olefínico y el soporte activador oscila típicamente de 0.1 hora a 24 horas, por ejemplo, de 0.1 a 2 horas. También se emplean tiempos de pre-contacto de 10 minutos a 60 minutos.

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

Las etapas de pre-contacto múltiples pueden llevarse a cabo en un solo recipiente o en recipientes múltiples. 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 de catalizadores puede formarse en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera 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 de catalizadores pueden dividirse y usarse en diferentes tratamientos de pre-contacto. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador se alimenta en un primer recipiente de pre-contacto para pre-contactar con otro componente de catalizador, mientras que el resto de tal componente de catalizador se alimenta en un segundo recipiente de pre-contacto para pre-contactarse con otro componente de catalizador, o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El pre-contacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo apropiado, tal como tanques, tanques de mezclado agitados, 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 de catalizadores (por ejemplo, metaloceno híbrido sin puente, soporte activador, co-catalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente, mientras que está procediendo la reacción de polimerización. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes de catalizadores pueden pre-contactarse en un recipiente antes de introducirse en la zona de reacción. Esta etapa de pre-contacto puede ser continua, en la que 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 elaborar una composición de catalizador. Esta etapa de pre-contacto puede llevarse a cabo durante un periodo 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 1 segundo hasta 1 hora. En otro aspecto, la etapa de pre-contacto continuo dura de 10 segundos hasta 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

Una vez que la mezcla pre-contactada del compuesto de metaloceno híbrido, el monómero de olefina y el co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) se

denomina la "mezcla post-contactada". La mezcla post-contactada permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y el soporte activado en general oscilan de 0.1 hora a 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de post-contacto está en un intervalo de 0.1 hora a 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 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 se inmoviliza, se adsorbe o se deposita en la misma una porción de los componentes de la mezcla pre-contactada. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla post-contactada en general se calienta a una temperatura de 0°F a 150°F, o de 40°F a 95°F. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de las moles del compuesto de metalloceno híbrido a las moles de compuesto de organoaluminio en una composición de catalizador en general está en un intervalo de 1:1 a 1:10,000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 1:1 a 1:1,000. Aún en otro aspecto, la relación molar de las moles del compuesto de metalloceno híbrido sin puente a las moles de compuesto de organoaluminio está en un intervalo de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de las moles totales del compuesto o compuestos de metalloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio en la mezcla pre-contactada y la mezcla post-contactada combinada, si se emplean las etapas de pre-contacto y/o post-contacto.

Cuando se usa una etapa de pre-contacto, la relación molar de las moles del monómero de olefina a las moles totales del compuesto de metalloceno híbrido en la mezcla pre-contactada está típicamente en un intervalo de 1:10 a 100,000:1. Las moles

totales de cada componente se usan en esta relación para explicar aspectos de esta invención en donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metalloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de 10:1 a 1,000:1 en otro aspecto de la invención.

En general, la relación en peso del compuesto de organoaluminio a soporte activador está en un intervalo de 10:1 a 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 3:1 a 1:100 o de 1:1 a 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de metalloceno híbrido a soporte activador está en un intervalo de 1:1 a 1:1,000,000. Si se emplea más de un metalloceno híbrido sin puente 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 1:5 a 1:100,000, o de 1:10 a 1:10,000. Aún en otro aspecto, la relación en peso del compuesto de metalloceno híbrido sin puente al soporte activador está en un intervalo de 1:20 a 1:1000.

Los compuestos de aluminóxano no se requieren para formar la composición de catalizador. De esta manera, la polimerización puede proceder en ausencia de aluminóxanos. Por lo tanto, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos.

Además, los compuestos de organoboro y organoborato no se requieren para formar una composición de catalizador de esta invención. No obstante, los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de los mismos, pueden usarse en otras composiciones de catalizadores contempladas y abarcadas dentro de la presente invención. Por esto, los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de los mismos, pueden emplearse con el compuesto de metalloceno híbrido, por ejemplo, ya sea en

presencia o ausencia de un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones de catalizadores de la presente invención tienen en general una actividad catalizadora mayor de 100 gramos de polietileno por gramo de soporte activador por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$). En otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor de 150, mayor de 200 o mayor de 250 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. En aún otra modalidad, las composiciones de catalizadores de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalizadora mayor de 500, mayor de 1000 o mayor de 1500 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Aún en otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor de 2000 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión de etileno de 450 psig.

Como se describió anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metalloceno híbrido, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina, 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 de olefina 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 catalizadores durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla pre-contactada puede usarse en una etapa de post-contacto subsecuente entre cualquier otra combinación componentes de catalizadores durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metalloceno híbrido, el 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 el soporte activador 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 metalloceno híbrido, el monómero olefínico, el soporte activador y el compuesto de

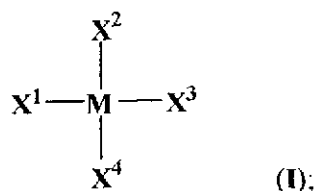
organoaluminio puede ser de 0.1 hora a 24 horas, de 0.1 a 1 hora o de 10 minutos a 30 minutos. La mezcla post-contactada se deja opcionalmente permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y cualesquiera componentes de catalizadores restantes es de 0.1 hora a 24 horas o de 0.1 hora a 1 hora.

10

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones de catalizadores de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros o copolímeros. Uno de tales procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención comprende poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero, en donde la composición de catalizador comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. En este aspecto, el compuesto de metalloceno híbrido tiene la siguiente fórmula:

25



en donde:

30

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido o una combinación de los mismos;

X³ es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido, cualquiera de los sustituyentes en X³ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una

etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender espiras verticales u horizontales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir recirculación parcial o total de un monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o un diluyente.

Los sistemas del reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo 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. Alternativamente, la polimerización en los reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a los reactores subsecuentes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, que incluyen, pero no se limitan a, reactores de espira múltiples, reactores en fase gaseosa múltiple, una combinación de reactores de espira y fase gaseosa, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con espira y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender uno o más reactores en suspensión de espira que comprenden espiras verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de espira, en donde se presenta la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la

remoción continua de este 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. Pueden usarse diferentes tecnologías para esta etapa de 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.

Los procesos de polimerización en suspensión (también conocidos como el proceso de forma de partícula) se describen, por ejemplo en la 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.

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 condiciones de reacción. Ejemplos de los diluyentes apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos, 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 diluyente.

De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de recirculación puede extraerse del lecho fluidizado y recircularse nuevamente en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y puede agregarse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para polimerización en fase gas de etapa múltiple de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de

polimerización en fase gas independiente mientras 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, 4,588,790 y 5,436,304.

De acuerdo con 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, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse a una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse 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 se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación apropiada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto con la fase vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución de del polímero en un medio de reacción. La agitación puede emplearse para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniforme a través de toda la zona de polimerización. Los medios adecuados se usan para disipar el calor de polimerización exotérmico.

Los homopolímeros y copolímeros de etileno producido de acuerdo con esta invención tienen, en general, un índice de fusión de 0.01 a 100 g/10 min. Por ejemplo, un índice de

fusión en el intervalo de 0.1 a 50 g/10 min, o de 0.5 a 25 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención.

La densidad de los polímeros a base de etileno producidos usando uno o más compuestos de metaloceno híbridos de la presente invención cae típicamente dentro del intervalo de 0.88 a 0.97 g/cc. En un aspecto de esta invención, la densidad polimérica está en un intervalo de 0.90 a 0.95 g/cc. Incluso en otro aspecto, la densidad está en general en un intervalo de 0.91 a 0.94 g/cc.

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, puede formarse en diferentes artículos de manufactura. Estos artículos incluyen, pero no se limitan a, productos moldeados, recipientes caseros, utensilios, productos de película o lámina, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas, recubrimientos y similares. Los diferentes procesos pueden emplearse para formar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfiles, y similares. Además, a menudo se adicionan aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un procesamiento polimérico benéfico o atributos de producto de uso terminal.

25

EJEMPLOS

La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no se elaboran de ninguna manera para imponer limitaciones al alcance de esta invención. También se contemplan otros diferentes aspectos, modalidades, modificaciones y equivalentes que pueden sugerir por sí mismas a un experimentado en la técnica.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,160 gramos.

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

La densidad polimérica se determinó en gramos por

centímetro cúbico (g/cc) en una muestra de moldeo por compresión, enfriada a 15°C por hora, y se acondicionó durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

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

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

20 en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de corte complejo;
 η_0 = viscosidad de corte cero;
 τ_η = tiempo de relajación viscosa;
 a = parámetro de "respiración";
 n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada
 25 a 2/11; y
 ω = frecuencia angular de la deformación de corte oscilatorio.

Los detalles de la significación e interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en:
 30 C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989);
 C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992);
 y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987).

35 Los pesos moleculares y las distribuciones del 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 (2,6-di-tert-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 polimérica nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentamiento a 150°C 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 amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular. Las siguientes abreviaciones se usan en los Ejemplos que siguen: Mn es el peso molecular promedio; Mw es el peso molecular promedio ponderal y PDI es el índice de polidispersidad, determinado por la relación de Mw/Mn, una medida de la distribución del peso molecular.

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 ¼ de pulgada de alúmina Alcoa A201, activada a 250°C en nitrógeno. El isobutano fue de grado polimerización obtenido de Chevron Phillips Chemical Company LP, que se purificó adicionalmente por destilación y luego también se pasó a través de una columna de cuentas de ¼ de pulgada de alúmina Alcoa A201, activada a 250°C en nitrógeno. El 1-hexeno fue de grado polimerización obtenido de Chevron Corporation, que se purificó adicionalmente purgando con nitrógeno y almacenamiento sobre un tamiz molecular 13X activado a 250°C. El trietilaluminio (TEA) se obtuvo de Akzo Corporation como una solución uno molar en heptano.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de un galón. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y se calentó a 120°C. Después de enfriar debajo de 40°C y purgar con vapor de isobutano, se cargaron 3.5 mg del compuesto de metaloceno híbrido al reactor bajo nitrógeno. Aproximadamente 100 mg del soporte activador (A-S) después se adicionaron al reactor, seguido de 0.5 mL de co-catalizador de

triethylaluminio (TEA) 1 M. El reactor después se cerró, se adicionaron el comonomero de 1-hexeno y dos litros de isobutano, y el reactor se calentó subsecuentemente a 90°C. Los contenidos del reactor se mezclaron a 700 rpm. Después se
 5 adicionó etileno al reactor y se alimentó en demanda para mantener una presión total constante de 450 psig. El reactor se mantuvo y se controló a 90°C a través del tiempo de corrida de 60-minutos de la polimerización. Una vez que se completó, se ventearon isobutano y etileno del reactor, el reactor se abrió,
 10 y el producto polimérico se colectó y se secó.

EJEMPLO 1

Síntesis de un soporte activador de sílice-alúmina fluorada

Se obtuvo una sílice-alúmina de W.R. Grace Company que
 15 contiene 13% de alúmina en peso y que tiene un área superficial de 400 m²/g y un volumen de poro de 1.2 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 70 micrómetros. Aproximadamente 100 gramos de este material se impregnaron con una solución que contiene 200 mL de agua y
 20 10 gramos de fluoruro ácido de amonio, resultando en un polvo húmedo que tiene la consistencia de arena húmeda. Esta mezcla después se colocó en un recipiente plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante 16 horas.

Para calcinar el soporte, 10 gramos de esta mezcla
 25 pulverizada se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el polvo se soportó en el disco, se sopló aire (el nitrógeno puede ser sustituido) secado pasándolo a través de una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba a través del
 30 disco a la velocidad lineal de 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo después se encendió y la temperatura se elevó a la velocidad de 400°C por hora a la temperatura de calcinación deseada de 450°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante
 35 tres horas en el aire seco. Después de esto, se colectó la sílice-alúmina fluorada 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 A-S1.

EJEMPLO 2

Síntesis de un soporte activador de alúmina sulfatada

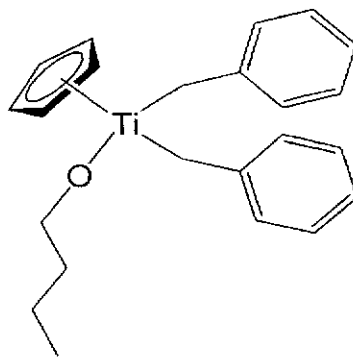
Se obtuvo bohemita de W.R. Grace Company bajo la
5 designación "Alúmina A" y que tiene un área superficial de 300
m²/g y un volumen de poro de 1.3 mL/g. Este material se obtuvo
como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 100
micrómetros. Este material se impregnó a la humedad incipiente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

Para calcinar el soporte, 10 gramos de esta mezcla
pulverizada se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas
15 equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo.
Mientras el polvo se soportó en el disco, se sopló aire (el
nitrógeno puede ser sustituido) secado pasándolo a través de
una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba a través del
disco a la velocidad lineal de 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar
20 por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo
después se encendió y la temperatura se elevó a la velocidad de
400°C por hora a la temperatura de calcinación deseada de
600°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante
tres horas en el aire seco. Después de esto, se colectó la
25 alúmina sulfatada y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó
sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de La
alúmina sulfatada del Ejemplo 2 se abrevia A-S2.

EJEMPLOS 3-4

30 *Comparación del polímero elaborado usando metaloceno híbrido
MET 1 y A-S1 con un copolímero de LLDPE comercial producido
usando un sistema de catalizador a base de cromo*

El compuesto de metaloceno híbrido usado en el Ejemplo 3,
abreviado "MET 1", tiene la siguiente estructura:



5

El compuesto de metalloceno híbrido MET 1 del Ejemplo 3 puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado. En una de tales técnicas de síntesis reacciona tricloruro de ciclopentadienil titanio con tres equivalentes de cloruro de bencil magnesio seguido de la reacción con un equivalente de n-butanol. Estas reacciones en general se llevan a cabo a baja temperatura.

En el ejemplo 3, el reactor se cargó con 3.5 mg de MET 1 (metalloceno híbrido), 100 mg de A-S1 (sílice-alúmina fluorada), 48 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. El trietilaluminio (TEA) no se empleó en el Ejemplo 3. Después de una hora de polimerización a 90°C y una presión de 450 psig de etileno, la reacción se detuvo y se retiraron 309 g de polímero del reactor.

La **Tabla I** resume las propiedades de la resina polimérica del Ejemplo 3. Las propiedades del Ejemplo 4 se proporcionan por comparación. El ejemplo comparativo 4 fue una muestra de resina de copolímero de LLDPE comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Company, que se produjo usando un sistema de catalizador a base de cromo. Como se muestra en la **Tabla I**, las propiedades del polímero del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 son muy similares.

Tabla I. Comparación de las propiedades poliméricas para los Ejemplos 3-4.

35

Ejemplo	Tipo de catalizador	MI	HLMI	Densidad	PDI
3	Híbrido	0.17	25.4	0.928	10.3
4	Cromo	0.18	28	0.925	12

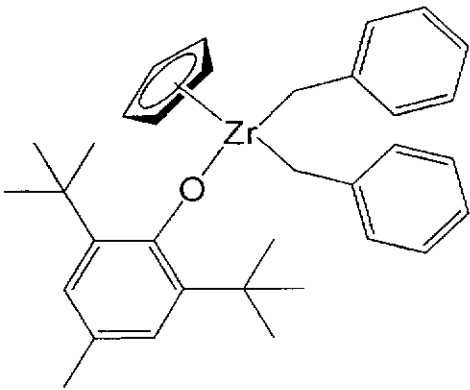
La Figura 1 compara la distribución de peso molecular del polímero del Ejemplo 3, producido usando metaloceno híbrido MET 1, con la del Ejemplo 4, un polímero comercialmente disponible producido usando un catalizador de cromo. Los perfiles de distribución del peso molecular del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 son muy similares. El Ejemplo 3, sin embargo, tiene menos de la fracción de peso molecular bajo que puede contribuir al humo durante el procesamiento y a la acumulación de cera de la línea de transporte que el polímero catalizado con cromo del Ejemplo 4.

Los catalizadores de metaloceno híbridos de la presente invención permiten la producción de un polímero con propiedades similares a las del Ejemplo 4 sin usar un sistema de catalizador a base de cromo.

EJEMPLOS 5-7

Comparación de los polímeros elaborados usando metaloceno híbrido MET 2 y A-S2, con y sin pre-contacto, con copolímeros de LLDPE comerciales

El compuesto de metaloceno híbrido usado en los Ejemplos 5-6, abreviado como "MET 2," tiene la siguiente estructura:



El compuesto de metaloceno híbrido MET 2 de los Ejemplos 5-6 puede prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado. En

una técnica de síntesis reacciona tricloruro de ciclopentadienilzirconio con tres equivalentes de cloruro de bencilmagnesio, siguiendo una reacción con un equivalente de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol. La reacción empleando el reactivo de Grignard se lleva a cabo en general a una baja temperatura. El intermediario de tri-bencilo puede aislarse a temperatura ambiente y almacenarse a 0°C durante largos periodos sin descomposición significativa. Alternativamente, el intermediario de tri-bencilo puede usarse *in situ* para preparar los compuestos de metalloceno híbridos (por ejemplo, compuestos MET 2 y similares) en una reacción de 1 recipiente.

En el Ejemplo 5, el reactor se cargó con 3.5 mg de MET 2 (metalloceno híbrido), 100 mg de A-S2 (alúmina sulfatada), 0.5 mL de TEA (triethylaluminio) 1M, 40 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. Después de una hora de polimerización a 90°C y una presión de etileno de 450 psig, la reacción se detuvo y se removieron 213 g de polímero del reactor. El polímero del Ejemplo 5 tuvo un índice de fusión de 0.35, un índice de fusión de carga alta de 32.2, una densidad de 0.9283 y una polidispersidad de 15.

El Ejemplo 6 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 5, excepto que el metalloceno híbrido (MET 2), el soporte activador de alúmina sulfatada (A-S2) y 1-hexeno se pre-contactaron antes de introducirse en el reactor. Para el Ejemplo 6, MET 2, A-S2 y 1-hexeno se suspendieron en una ampollita que contiene 20 mL de n-heptano durante 1 hora antes de introducirse al reactor y poniendo en contacto después con etileno y co-catalizador de TEA. Se obtuvieron 185 g de polímero de la polimerización del Ejemplo 6.

La **Figura 2** compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 5-6, e ilustra el impacto del pre-contacto (el metalloceno híbrido, el soporte activador y una olefina) en la distribución de peso molecular. El pre-contacto, como en el Ejemplo 6, resultó en un polímero con menos de la fracción de peso molecular bajo y más de la fracción de peso molecular alto. De esta manera, la distribución de peso molecular puede cambiarse variando el orden en el que los

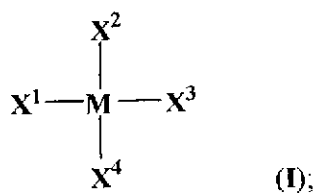
compuestos del sistema catalizador se combinan entre sí, y pre-contactando con una olefina.

La **Figura 3** compara las propiedades reológicas de los polímeros de los Ejemplos 4-7. El Ejemplo Comparativo 4 fue una muestra de una resina de copolímero de LLDPE producida usando un sistema de catalizador de cromo. Los Ejemplos 5-6 se produjeron usando un metaloceno híbrido de la presente invención. El Ejemplo Comparativo 7 fue una muestra de un copolímero de LLDPE producido usando un sistema de catalizador de metaloceno, comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Company. Esta resina de LLDPE tiene un índice de fusión de 1.4, una densidad de 0.916 y un PDI de 2.3. Como se ilustra en la **Figura 3**, los polímeros de los Ejemplos 5-6 exhibieron un comportamiento de corte similar al de la resina derivada de cromo del Ejemplo Comparativo 4. Esto es, los Ejemplos 5-6 tienen una viscosidad de fusión alta a bajas velocidades de corte, y una viscosidad de fusión baja a velocidades de corte altas. La **Figura 3** también demuestra la diferencia en las propiedades reológicas de los polímeros del Ejemplo 5 y el Ejemplo 6, debido a la etapa de pre-contacto descrita anteriormente.

EJEMPLOS 8-12

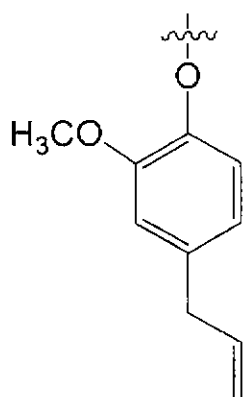
Comparación de los polímeros elaborados usando metalocenos híbridos que tienen la fórmula (I) y A-S2 y el efecto del pre-contacto

Los metalocenos híbridos usados en los Ejemplos 8-12 tuvieron la fórmula (I):



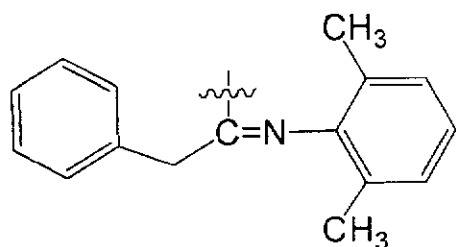
en donde M fue Zr, X¹ y X² fueron bencilo, X³ fue un indenilo insustituido y X⁴ fue:

5



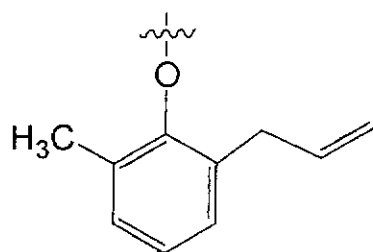
para los Ejemplos 8 y 11;

10



para el Ejemplo 9; y

15



para los Ejemplos 10 y 12.

20

Estos metallocenos híbridos pueden prepararse de acuerdo con cualquier método apropiado. En una de estas técnicas de síntesis reacciona tricloruro de indenilzirconio con tres equivalentes de cloruro de bencilmagnesio, siguiendo una reacción con un equivalente de un alcohol arílico o imina, respectivamente, dependiendo del compuesto en el compuesto del ejemplo que es preparado. La reacción que emplea el reactivo de Grignard en general se lleva a cabo a una temperatura baja. El intermediario de tri-bencilo puede aislarse a temperatura ambiente y almacenarse a 0°C durante largos periodos sin una descomposición significativa. Alternativamente, el intermediario de tri-bencilo puede usarse *in situ* para preparar los compuestos de metalloceno híbridos (por ejemplo, los compuestos usados en los Ejemplos 8-12 y los compuestos similares) en una reacción de un recipiente.

Para cada uno de los Ejemplos 8-12, el reactor se cargó con 3.5 mg del metalloceno híbrido respectivo, 100 mg de A-S2

(alúmina sulfatada), 0.5 mL de TEA 1M, 40 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. Las corridas de la polimerización se llevaron a cabo durante una hora a 90°C y una presión de etileno de 450 psig. Para los Ejemplos 8-10, el metalloceno híbrido respectivo, A-S2 y 1-hexeno se pre-contactaron de la manera descrita en el Ejemplo 6. Los ejemplos 11-12 no usaron pre-contacto.

La **Tabla II** resume las propiedades del polímero de los Ejemplos 8-12. El encabezado de la columna "g PE" indica la cantidad del copolímero producido, en gramos, de la polimerización de una hora a 90°C y una presión de etileno de 450 psig. La **Figura 4** compara las distribuciones del peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 8-12 e ilustra el impacto del pre-contacto (el metalloceno híbrido, el soporte activador y una olefina) en la distribución de peso molecular. Como se demuestra en la **Tabla II** y en la **Figura 4**, la selección del ligando X⁴, por sí mismo, no tiene un efecto dramático en la distribución de peso molecular. Los Ejemplos 11-12, sin pre-contacto, produjeron distribuciones de peso molecular bastante estrechas. Mientras que no se desea ser relacionado con la teoría, se cree que esto podría ser el resultado de usar un grupo indenilo en lugar de un grupo ciclopentadienilo en el compuesto de metalloceno híbrido. El pre-contacto, como en los Ejemplos 8-10, produjo distribuciones de peso molecular más amplias que en los Ejemplos 11-12, en los que los componentes de catalizadores no se pre-contactaron.

Tabla II. Comparación de las propiedades poliméricas para los Ejemplos 8-12.

Ejemplo	Pre-contacto	g PE	Mw	Mn	PDI
8	Si	176	108,000	15,200	7.1
9	Si	153	125,000	16,300	7.6
10	Si	176	108,000	15,500	7.0
11	No	169	119,000	24,700	4.8
12	No	208	117,000	27,100	4.3

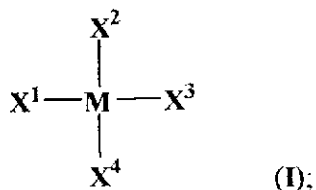
El alcance de la protección no se limita por la descripción establecida anteriormente, sino que sólo se limita por la siguientes reivindicaciones, en donde el alcance incluye todas las equivalentes del asunto relacionado de las

5 reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador, en donde el compuesto de metalloceno híbrido tiene la fórmula:

5



10 caracterizada porque:

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos;

15 X³ es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido o insustituido, cualquiera de los sustituyentes en X³ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos;

20 X⁴ es -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A o -CR^B=NR^C, en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenoilo, cualquiera de los sustituyente en R^A además del sustituyente alquenoilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un alquilo, alquenoilo o alcoxi sustituido o insustituido; y

25

R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o insustituido, o una combinación de los mismos.

30 2. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque X¹ y X² son independientemente un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro.

35 3. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque cada sustituyente en X³ es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo

t-butilo o un grupo hexilo.

4. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el sustituyente alquenilo en R^A es un etenilo, un propenilo o un butenilo.

5 5. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque cada sustituyente en R^A además del sustituyente alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo metoxi,
10 un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

6. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque X^4 es $-O-R^A$.

7. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque R^B y R^C son
15 independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo o un grupo xililo.

8. La composición de catalizador de conformidad con la
20 reivindicación 1 en donde el activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones, caracterizada porque:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titania, zirconia,
25 magnesia, boria, óxido de zinc, cualquiera de los óxidos mezclados de los mismos o cualquier mezcla de los mismos; y

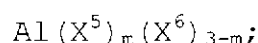
el anión de extracción de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

30 9. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada porque el soporte activador comprende además un metal o ión metálico, y en donde el metal o ión metálico es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los
35 mismos.

10. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el activador es un

soporte activador que comprende un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no
 5 estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado o cualquier combinación de los mismos.

11. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque además comprende un
 10 compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



en donde:

X^5 es un hidrocarbilo;

X^6 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro;

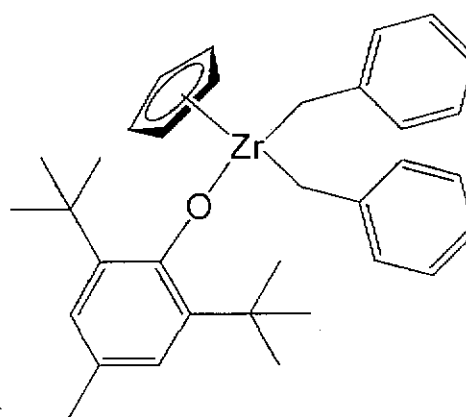
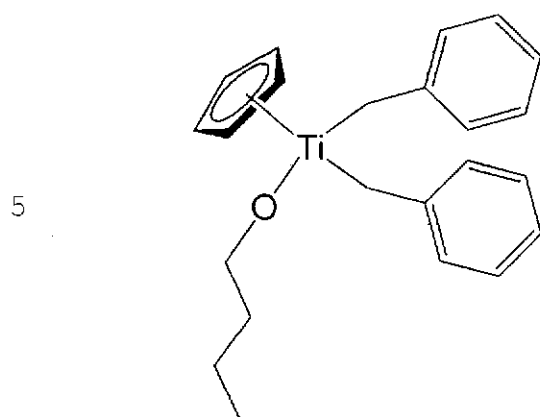
15 y

m es de 1 a 3, inclusive.

12. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos.

13. La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el activador es un
 25 soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

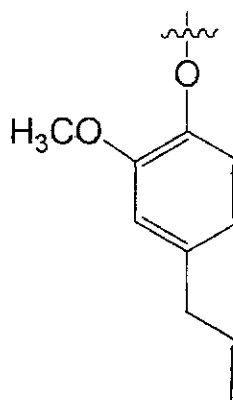
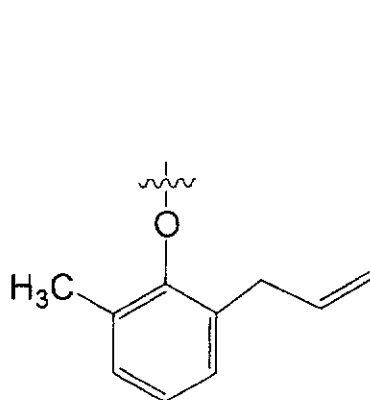
14. Composición de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizada porque
 30 el compuesto de metalloceno híbrido es:



; 0

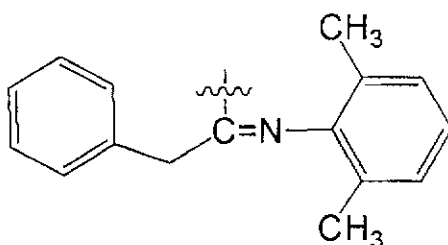
Indenilo(X⁴)Zr(CH₂fenilo)₂; en donde X⁴ es:

15



; 0

25



30

15. Proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque comprende poner en contacto la composición de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-14 con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero.

35

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque la composición de catalizador y el

monómero de olefina se ponen en contacto en un reactor de fase gas, un reactor en suspensión de espira o un reactor de tanque agitado.

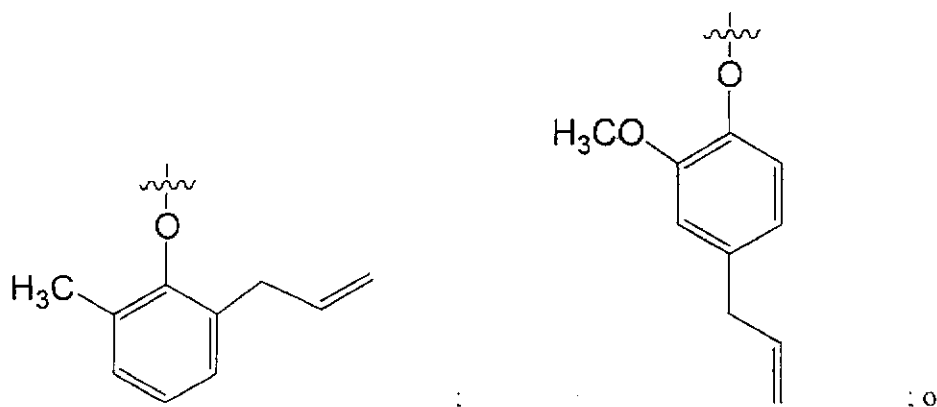
17. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el monómero de olefina comprende etileno, propileno o estireno.

18. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el comonómero de olefina es 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 o estireno.

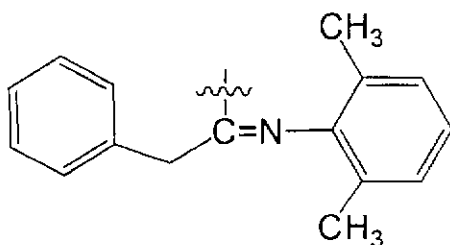
19. Compuesto, caracterizado porque tiene la fórmula:
Indenilo(X⁴)Zr(CH₂Fenilo)₂; en donde X⁴ es:

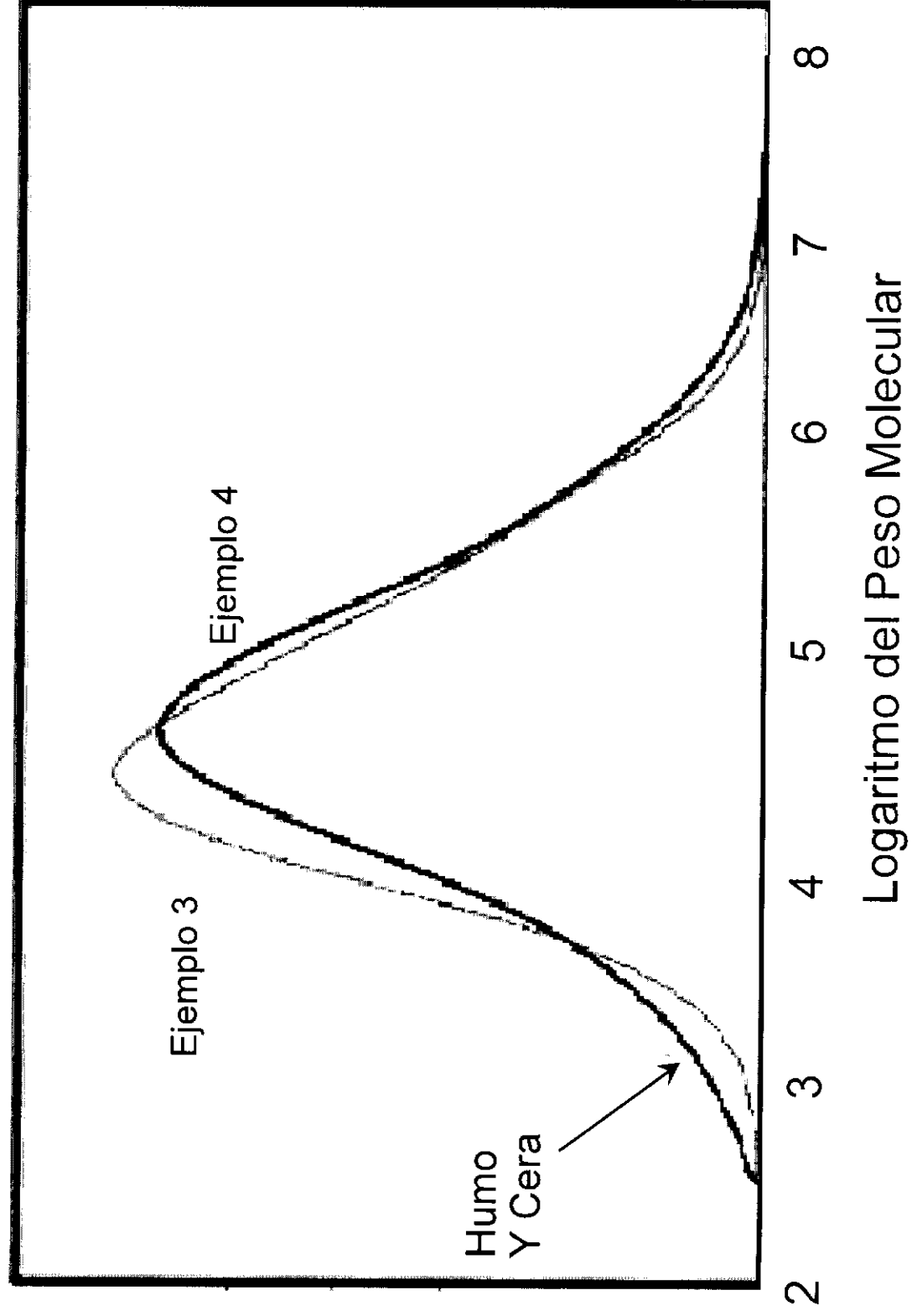
15

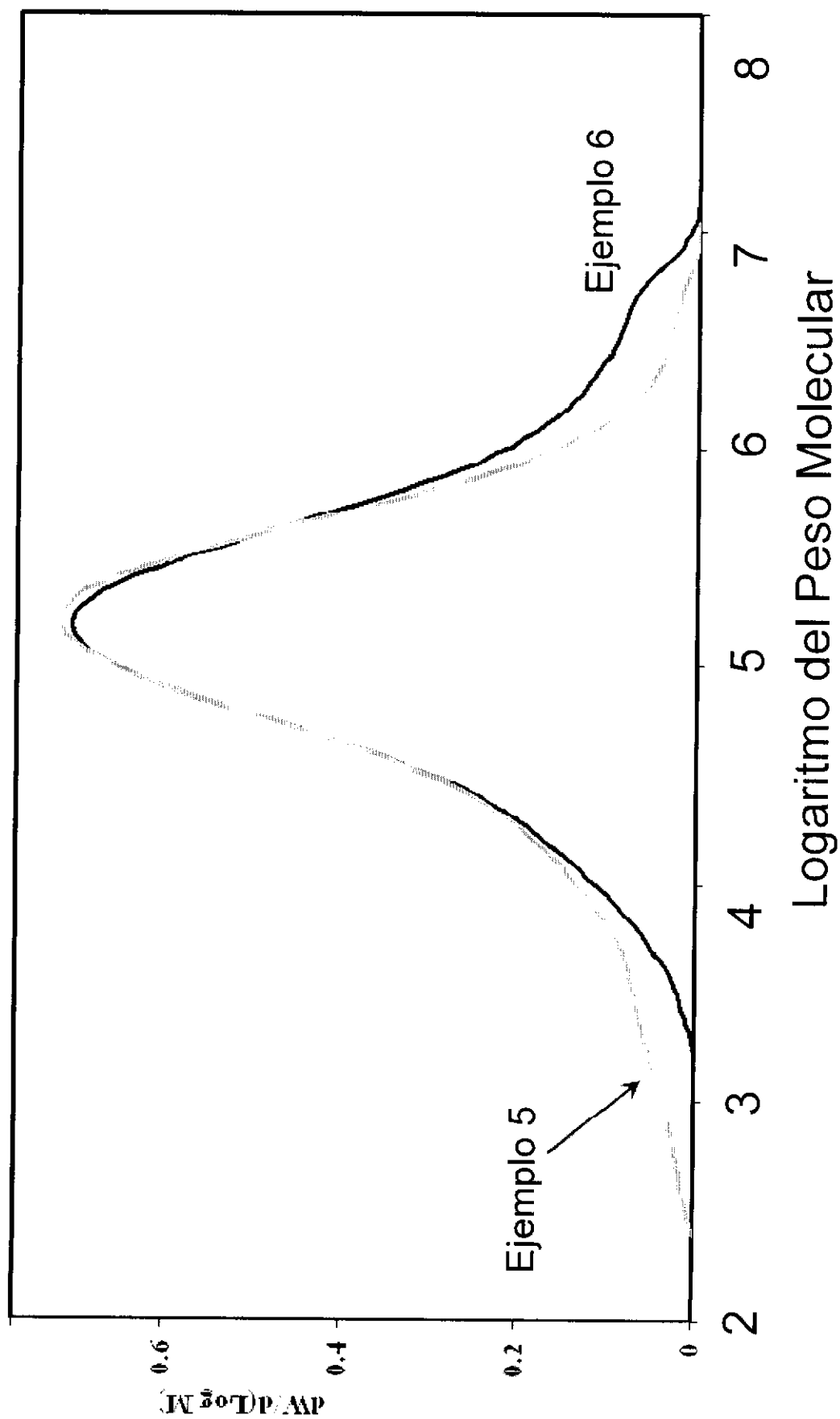
20

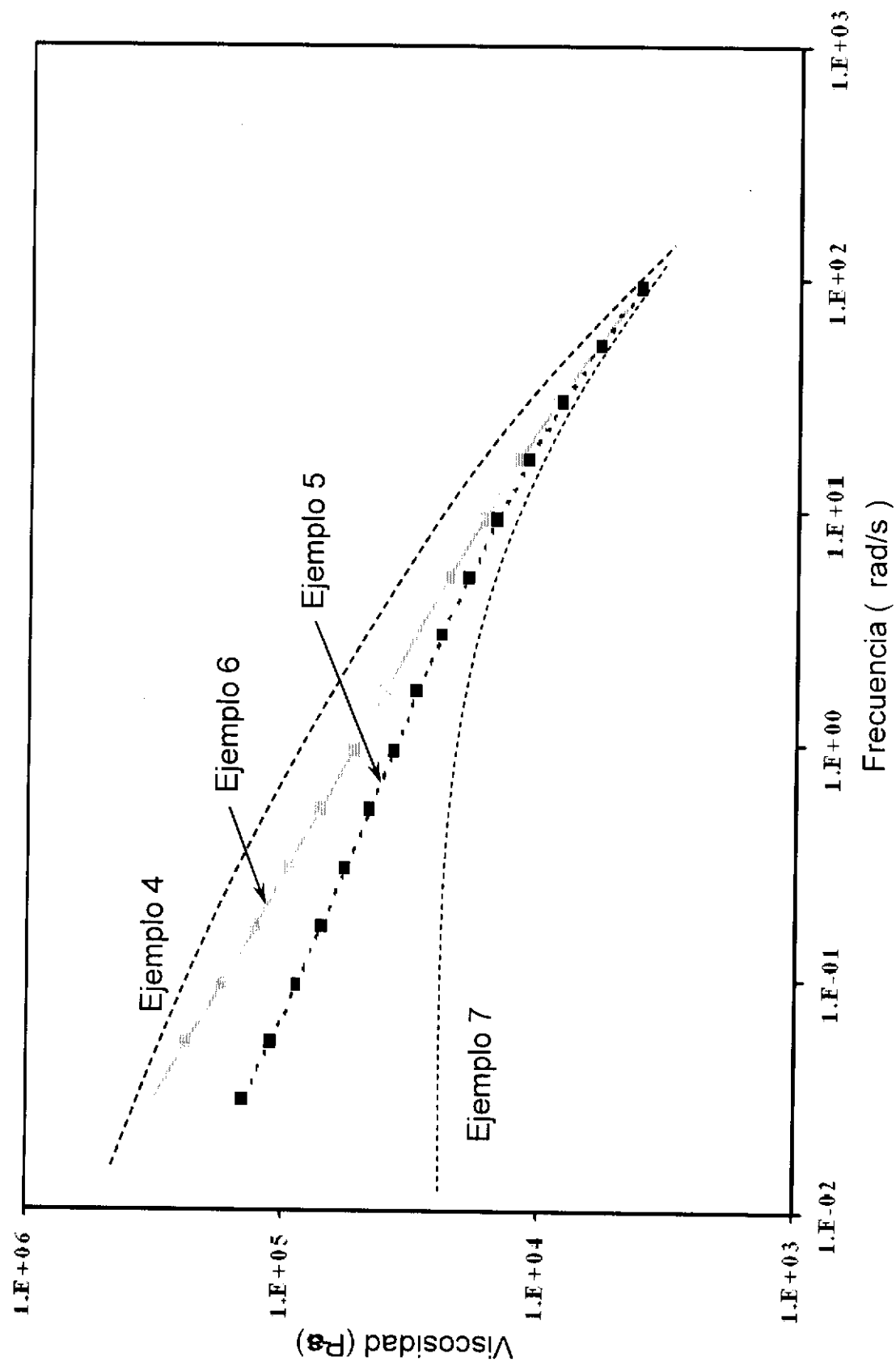


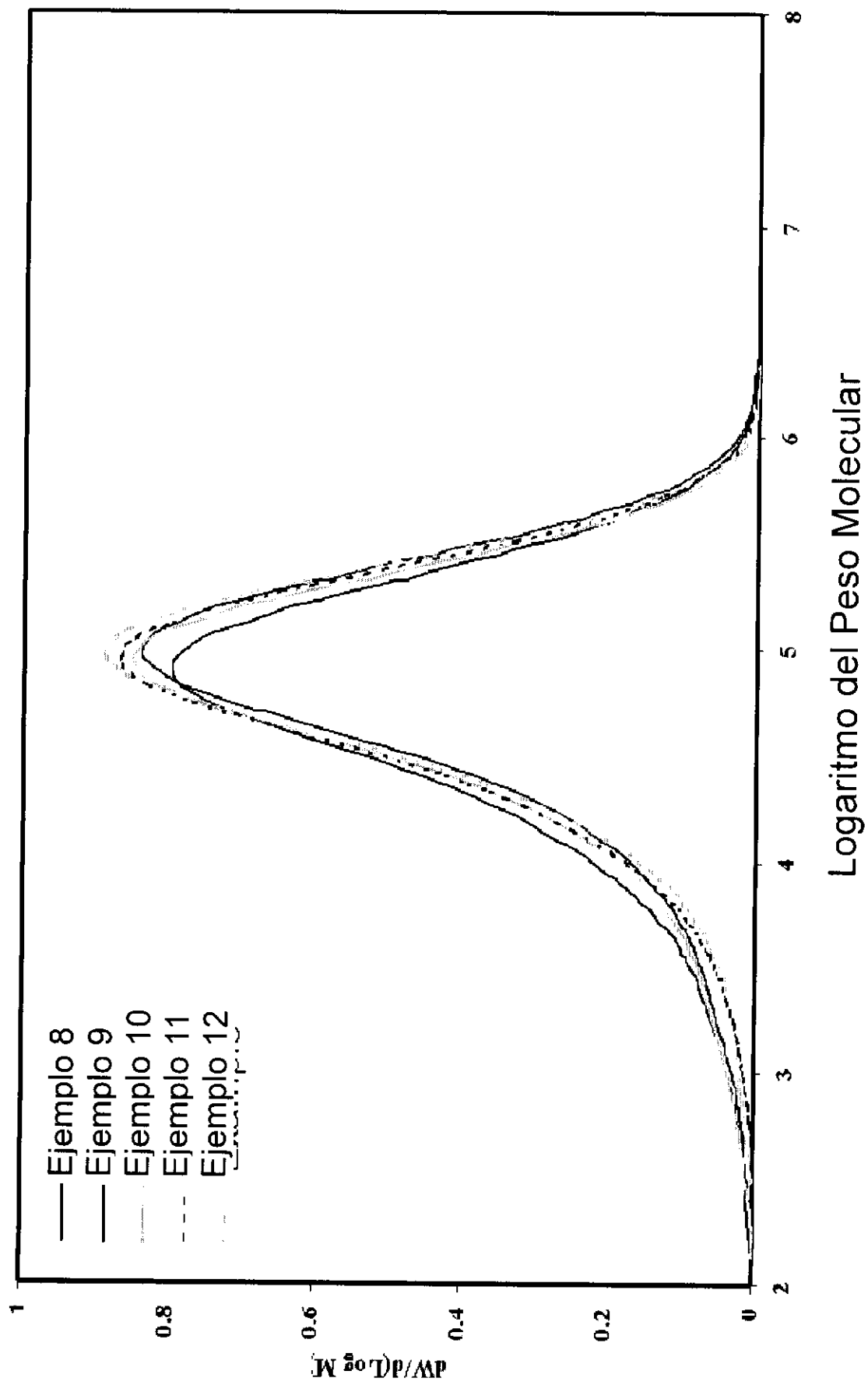
25











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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
21 January 2010 (21.01.2010)

(10) International Publication Number
WO 2010/008515 A1

(51) International Patent Classification:

B01J 31/22 (2006.01) **C08F 10/00** (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) **C07F 17/00** (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2009/004047

(22) International Filing Date:

13 July 2009 (13.07.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

12/172,805 14 July 2008 (14.07.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
[US/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX
77380 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **MCDANIEL, Max,**
P. [US/US]; 1601 Melmart Drive, Bartlesville, OK 74006
(US). **THORN, Matthew, G.** [US/US]; 1787 Windflower
Ct., Lebanon, OH 45036 (US). **BENHAM, Elizabeth, A.**
[US/US]; 9310 Katie Grace Circle, Spring, TX 77379
(US).

(74) Agent: **HUSEMAN, Cheryl, L.**; Chevron Phillips Chem-
ical Company LP, 10001 Six Pines Drive, The Wood-
lands, TX 77380 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: HALF-METALLOCENE CATALYST COMPOSITIONS AND THEIR POLYMER PRODUCTS

(57) Abstract: The present invention provides polymerization catalyst compositions employing half-metallocene compounds with a heteroatom-containing ligand bound to the transition metal. Methods for making these hybrid metallocene compounds and for using such compounds in catalyst compositions for the polymerization and copolymerization of olefins are also provided.

WO 2010/008515 A1



No. 11-003211-00000-0000

Fecha: 2011-01-13 16:11:26 Dep: 2020 DIR NULVASCH
Tra: 11 PATENTE/II Dep: 378 FASENACIONAL
Act: 411 PRESENTACION Folios: 99

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

- ☐ 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 ☐