



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-120792-00000-0000

Fecha: 2011-09-16 16:00:06

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eva: 378 FASENACIONALI

Folios: 45

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO METODOS PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE
POLIMERIZACION.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 10/02

71. SOLICITANTE Chevron Phillips Chemical Company LP.

DOMICILIO The Woodlands, Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 11-120792- -00000-0000

Fecha: 2011-09-16 16:00:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

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

1 SOLICITUD DE:

☒

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/US2010/000778 **Fecha** 15 de marzo de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/107478 A1 **Fecha** 23 de septiembre de 2010

6 **TÍTULO (54)** METODOS PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION

7 **Clasificación Internacional (51)** C08F 10/02

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

17 de marzo de 2009

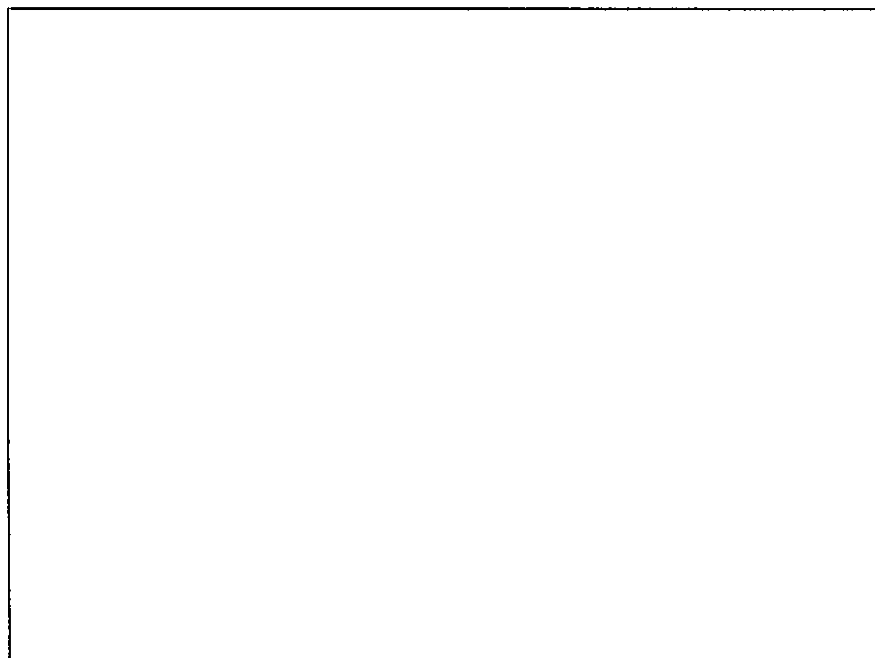
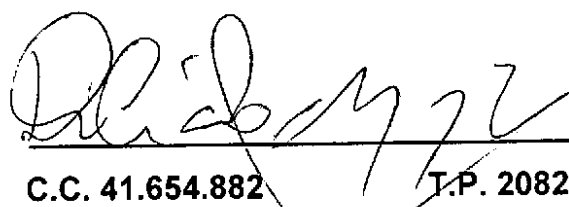
(31) Número de Solicitud

12/406,109

9 **Comprobante de pago No.** 11-87278 // 11-81040 // 11-87361 // 11-87362

Fecha 07 de septiembre de 2011 // 22 de agosto de 2011

- ☐ 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

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **BENHAM, Elizabeth, A.**
(9310 Katie Grace Circle, Spring, Texas 77379, Estados Unidos de América);
- 2.) **MCDANIEL, Max, P.**
(1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 3.) **COLLINS, Kathy, S.**
(3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 4.) **WHARRY, Stephen, M.**
(8409 N 70th East Avenue Owasso, Oklahoma 74005, Estados Unidos de América).

000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

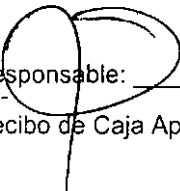
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0087278
		Bogotá D.C., Septiembre 07 de 2011 - 16:44:52

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	325037926	07/09/2011	51.575.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO 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. 11-120792- -00000-0000
Fecha: 2011-09-16 16:00:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

000003

P-3090

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0081040

Bogotá D.C., Agosto 22 de 2011 - 16:50:40

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	411691980	22/08/2011	46.035.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. LINDITARIO	VR. CONCEPTO		
1	50005-01-04	PRESENTACION DE OBSERVACIONES A SOLICITUDES	12	MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	304.000.00	304.000.00
						\$304.000.00

SON: **TRESCIENTOS CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-120792- -00000-0000

Fecha: 2011-09-16 16:00:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

000004

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

Agosto 22 de 2011 - 16:51:07

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0087361

Bogotá D.C., Septiembre 07 de 2011 - 16:44:52

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	325037926	07/09/2011	51.575.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	10.000.00	10.000.00
				\$10.000.00
=====				

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-120792-00000-0000
Fecha: 2011-09-16 16:00:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

000005

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

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

Septiembre 7 de 2011 - 16:45:17

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0087362

Bogotá D.C., Septiembre 07 de 2011 - 16:44:52

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	325037926	07/09/2011	51.575.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	10.000.00	10.000.00
				\$10.000.00

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-120792- -00000-0000

Fecha: 2011-09-16 16:00:06
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 45

000006

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

Septiembre 7 de 2011 - 16:45:17

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.

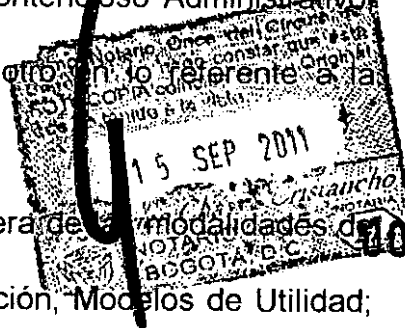
COLOMBIA

(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, aceptar cláusulas



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

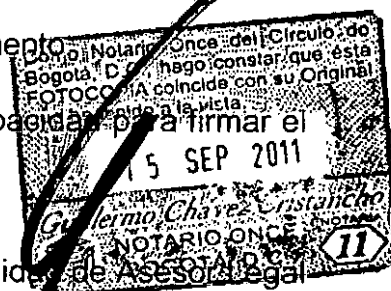
Asesor Legal Asistente – IP

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



000009

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.

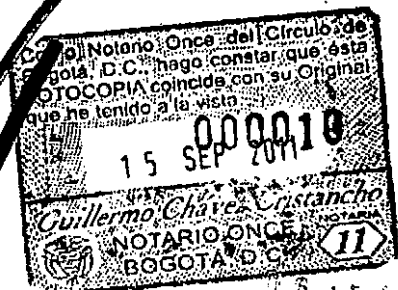
LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(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



8 / 5 4 2
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGU
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

APOSTILLA

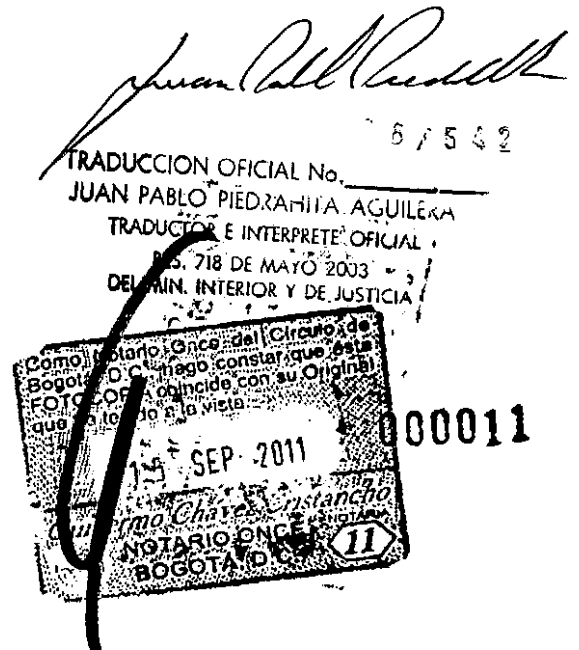
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

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

CERTIFICADA

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

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



MINISTERIO DE ECONOMIA

2006 DEC 11 A 10:53

UCB

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

539789
Jvan Picrahtay

LA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESDE ELA LAS FUNCIONES INDICADAS

15 SEP 2011

5

Guillermo Chaves (11)
NOTARIO P
BOGOTÁ



P. 853.

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. 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:



Como Notario Once del Circulo de
Bogota D.C. hago constar que este
FOTOCOPIA coincide con su Original
que he tenido a la vista

15 SEP 2011

Guillermo Chaves Cristancho
NOTARIO ONCE
BOGOTA D.C. 11

Roger Williams 000012

Roger Williams
Secretary of State
TRADUCCION ST/cikl No. 0.6 / 1 2
JUAN PABLO MED. ANITA ACOR
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE F.C.P.

COLOMBIA

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

Dado y firmado en

a los

TRADUCCION OFICIAL No. 061512

JUAN PABLO RUIZ MONTA AGUIRRA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

REL. 713 DE MAYO 2000

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Michael E. Lee

legal representative(s) of

Chevron Phillips Chemical CO LP

an organization existing under the laws of

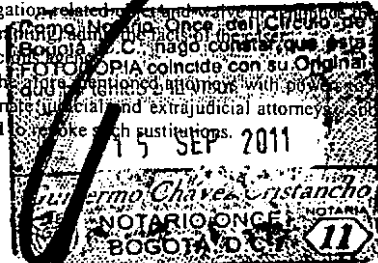
Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at

10001 Six Pines Dr, The Woodlands, TX

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

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



000013

Granted and signed at

on this

16

day of

October

of 2006

Michael E. Lee

Assistant General Counsel -- IP

TRADUCCION OFICIAL No. 067512
JUAN PABLO RICO ANITA AGUILOA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST. D.C.

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

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

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

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

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

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

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

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

Notario Público

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

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

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

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

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

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

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

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

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

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

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

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

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

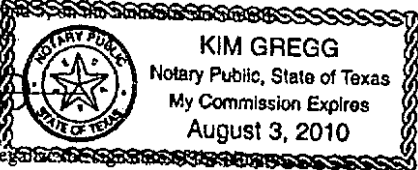
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Assistant General Counsel - IP
of the juridical person Chevron Phillips Chemical Co LP

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

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

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

Kim Gregg
Notary Public



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

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

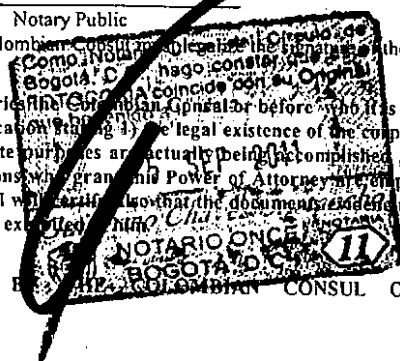
1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

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

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

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

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.



RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un método que comprende: (a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo; (b) 5 tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante para formar un soporte tratado; (c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono para formar un soporte de contacto de CO; y (d) poner en contacto el soporte de contacto de CO con hidrógeno, para formar un catalizador. Un método que 10 comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización, poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido, poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar 15 un catalizador de polimerización activado, y poner en contacto el catalizador de polimerización activado con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio. Un método que comprende reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI) para formar un 20 catalizador de polimerización que comprende Cr(II) y tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.

000014

METODOS PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIONCAMPO DE LA INVENCION

En general, la presente descripción se relaciona con catalizadores de polimerización. Más específicamente, la presente descripción se relaciona con métodos para preparar un catalizador de polimerización soportado en cromo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los catalizadores de polimerización son conocidos, sin embargo, los métodos para producir estos catalizadores pueden sufrir una variedad de inconvenientes. Los mejoramientos en los métodos de preparación para los catalizadores de polimerización pueden reducir los costos asociados con la producción del catalizador y mejorar la economía del proceso. De esta manera, hay una necesidad actual de desarrollar nuevos métodos para preparar los catalizadores de polimerización.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Se describe en la presente un método que comprende: (a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo, para formar un soporte que contiene cromo, (b) tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante, para formar un soporte tratado, (c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono, para formar un soporte contactado con CO, y (d) poner en contacto el soporte contactado con CO con hidrógeno para formar un catalizador.

También se describe en la presente un método que comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización, poner en contacto el catalizador de

000015

polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido, poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar un catalizador de polimerización activado, y poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador, con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio, en donde se produce un comonomero *in situ*.

Además se describe en la presente un método que comprende:
reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI), para formar un catalizador de polimerización que comprende Cr(II), y tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Al principio, debería entenderse que, aunque se proporciona a continuación una implementación ilustrativa de una o más modalidades, los sistemas y/o métodos descritos pueden implementarse usando cualquier número de técnicas, ya sea actualmente conocidas o en existencia. La descripción no debería limitarse de ninguna manera a las implementaciones ilustrativas, figuras y técnicas ilustradas a continuación, incluyendo los diseños e implementaciones ejemplares ilustrados y descritos a continuación, pero podrían modificarse dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, junto con su alcance total de equivalentes.

En la presente, se describen métodos para preparar

000016

catalizadores de cromo soportados que se han puesto en contacto secuencialmente con monóxido de carbono (CO), seguido de hidrógeno (H), mencionado en la presente como catalizadores de CO/H. En una modalidad, un método para preparar un catalizador
5 CO/H comprende poner en contacto un soporte con uno o más compuestos que contienen cromo, para formar un soporte que contiene cromo. El soporte que contiene cromo puede tratarse con calor para producir un soporte tratado. El soporte tratado después puede ponerse en contacto con monóxido de carbono (CO),
10 para producir un soporte contactado de CO. El soporte contactado de CO después puede ponerse en contacto con hidrógeno para producir un catalizador de CO/H, el cual puede usarse como un catalizador de polimerización.

En una modalidad, el catalizador de CO/H comprende cualquier
15 soporte apropiado. Ejemplos de los soportes apropiados incluyen, sin limitación, sílice, titania, alúmina, aluminofosfato o combinaciones de los mismos. El soporte puede tener un área superficial y volumen de poro efectivos para proporcionar un catalizador de CO/H activo.

20 El soporte puede prepararse usando cualquier método apropiado. Por ejemplo, un soporte de alúmina puede prepararse por precipitación de aluminato de sodio con o sin un catión y aluminio, para producir un óxido de aluminio (también conocido como bohemita) con una fórmula química de $(AlOOH)$. Puede
25 prepararse un soporte de sílice, por ejemplo, poniendo en contacto una solución acuosa de un silicato de metal alcalino con un ácido, para formar un hidrogel de sílice. El soporte también puede incluir componentes adicionales que no afectan adversamente el catalizador de CO/H, tal como toria, magnesita, fluoruro,
30 silicatos, sulfato, fosfato, zirconia, titania, ceria, arcilla,

000017

zeolita o combinaciones de los mismos.

El soporte también puede contener óxidos metálicos adicionales, tales como titania, zirconia, boria, fosfato y similares. Estos óxidos metálicos adicionales pueden adicionarse por cualquier medio conocido en la técnica con la ayuda de esta descripción, tal como co-gelificación o impregnación a partir de un solvente anhidro o acuoso. En una modalidad, el óxido metálico adicional puede estar presente en el soporte en una cantidad de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 20% en peso del soporte, o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso.

En una modalidad, el soporte puede estar presente en el catalizador de CO/H en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de soporte por peso (% en peso) del catalizador CO/H, alternativamente de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 99% en peso, alternativamente de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 99% en peso. En la presente, el porcentaje en peso del soporte se refiere al por ciento en peso final del soporte asociado con el catalizador de CO/H por el peso total del catalizador de CO/H después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, el catalizador de CO/H comprende cromo. El cromo puede introducirse al catalizador de CO/H por medio del contacto de uno o más de los componentes del catalizador de CO/H (por ejemplo, el soporte) con un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (posteriormente Cr(VI)) o que comprende un material apropiado para la conversión a Cr(VI). En una modalidad, el compuesto que

000018

contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; alternativamente el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en un hidrocarburo. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) apropiados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero no se limitan a, isooctanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptandionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro crómico, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroluro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (II) apropiados incluyen, pero no se limitan a, fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroluro(s) de cromo (II), sulfato cromoso o combinaciones de los mismos. Ejemplos de otros compuestos que contienen cromo apropiados incluyen: cromato de butilo terciario en un hidrocarburo líquido; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo

000019

cerovalentes, tales como complejos de cromo de enlace pi, por ejemplo, dicumeno cromo y dibenceno cromo; o combinaciones de los mismos. Los complejos de cromo de enlace pi se describen en la patente U.S. No. 3,976,632, que se incorpora en la presente por
5 referencia en su totalidad.

La cantidad de cromo presente en el catalizador de CO/H puede oscilar de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso de cromo en peso del catalizador de CO/H, alternativamente de aproximadamente 0.2% en peso a
10 aproximadamente 5% en peso de cromo, alternativamente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 2% en peso de cromo, alternativamente de aproximadamente 1% de cromo. En la presente el porcentaje en peso de cromo se refiere al por ciento en peso final de cromo asociado con el catalizador por el peso
15 total del catalizador después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, un método para preparar un catalizador de CO/H comprende poner en contacto un soporte con uno o más compuestos que contienen cromo, para formar un soporte que
20 contiene cromo. El soporte y el compuesto que contiene cromo pueden ser del tipo descrito anteriormente en la presente. El contacto puede llevarse a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, por medio de intercambio iónico, humedad incipiente, relleno de poro, impregnación acuosa, impregnación con solvente
25 orgánico, recubrimiento por fusión, co-gelificación, y similares. En algunas modalidades, el soporte puede pre-calcinarse antes del uso en la preparación de un catalizador de CO/H (por ejemplo, antes del contacto con un compuesto que contiene cromo para formar el soporte que contiene cromo). Por ejemplo, el soporte
30 puede pre-calcinarse por calentamiento en presencia de aire a una

000020

temperatura en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1,000°C, o de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C, o de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C durante un tiempo de aproximadamente 1
5 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas. Posteriormente, el soporte precalcinado puede ponerse en contacto con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo.

10 El soporte que contiene cromo puede tratarse con calor para producir un soporte tratado. En una modalidad, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1,000°C, o de aproximadamente 500°C a aproximadamente 800°C, o de
15 aproximadamente 500°C a aproximadamente 750°C, y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, para formar un soporte tratado. El tratamiento térmico del soporte puede
20 llevarse a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, fluidización, en una atmósfera oxidante, tal como, por ejemplo, en presencia de oxígeno o aire. Sin desear limitarse por la teoría, el tratamiento térmico del soporte que contiene cromo puede resultar en un aumento en la cantidad de cromo hexavalente
25 presente en el catalizador.

El soporte tratado después puede ponerse en contacto con monóxido de carbono (CO) para producir un soporte contactado de CO. En una modalidad, el contacto con CO se lleva a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, fluidización, a una
30 temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C, o

000021

de aproximadamente 300°C a aproximadamente 600°C, o de aproximadamente 350°C a aproximadamente 500°C, y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas. Sin desear limitarse por la teoría, el contacto del soporte tratado con CO bajo las condiciones descritas, puede resultar en la reducción de Cr(VI) a Cr(II).

El soporte contactado con CO después puede ponerse en contacto con hidrógeno para producir un catalizador de CO/H. En una modalidad, el contacto con hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 750°C, o de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C, o de aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas, y una presión de aproximadamente 0.1 bar a aproximadamente 50 bar, o de aproximadamente 0.5 bar a aproximadamente 25 bar, o de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 3 bar. El material resultante es un catalizador de CO/H que puede funcionar como un catalizador de polimerización cuando se emplea en sistema de reacción de polimerización.

En una modalidad, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente para la preparación de un catalizador de CO/H, puede llevarse a cabo en un reactor o sistema de reactor. En una modalidad alternativa, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente para la preparación de un catalizador de CO/H pueden llevarse a cabo fuera de un reactor o sistema de reactor. En tales modalidades,

000022

uno o más parámetros de preparación (por ejemplo, poner en contacto el soporte contactado de CO con hidrógeno) pueden ajustarse para facilitar la formación del catalizador de CO/H. Por ejemplo, el soporte contactado de CO puede tratarse con hidrógeno para producir el catalizador de CO/H. El tratamiento del soporte contactado de CO puede hacerse antes de introducir el catalizador en el reactor, por ejemplo, dentro de un activador o cualquier recipiente apropiado (por ejemplo, un recipiente de pre-contacto), o dentro del reactor. En tal modalidad, el soporte contactado de CO puede tratarse con hidrógeno a temperaturas que oscilan de aproximadamente 25°C a aproximadamente 500°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 350°C, o de aproximadamente 100°C a 250°C. El tratamiento del soporte contactado de CO puede llevarse a cabo bajo presiones de hidrógeno que oscilan de aproximadamente 0.1 bar a aproximadamente 50 bar, o de aproximadamente 0.5 bar a aproximadamente 25 bar, o de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 3 bar. Además, el tratamiento del soporte contactado de CO con hidrógeno puede llevarse a cabo bajo las condiciones descritas (es decir, temperatura, presión de hidrógeno) durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas. Después del tratamiento con hidrógeno, el hidrógeno puede removerse del material y el material limpiarse por expansión de hidrógeno mediante cualquier método apropiado, tal como mediante la exposición a una corriente de un gas inerte durante un periodo suficiente para remover el hidrógeno.

En una modalidad, el catalizador de CO/H es un componente de un sistema catalítico que comprende un co-catalizador. En

000023

general, el co-catalizador puede ser cualquier compuesto organometálico capaz de activar y/o mejorar el desempeño del catalizador descrito en la presente (es decir, el catalizador de CO/H) para polimerizar olefinas. Los co-catalizadores apropiados pueden incluir alquilo metálico monoméricos u oligoméricos, arilos metálicos, alquil-arilos metálicos que comprenden por lo menos uno de los metales seleccionados del grupo que consiste de B, Al, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd y Sn. En una modalidad, el co-catalizador comprende un alquilo metálico, tal como, por ejemplo, un alquilo de B, Al, Zn, Li, Na, Mg o combinaciones de los mismos. Alternativamente, el co-catalizador comprende un alquilo de boro. El alquilo metálico puede tener cualquier número de átomos de carbono. Sin embargo, debido a la disponibilidad comercial y la facilidad de uso, el alquilo metálico comprenderá usualmente menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula de alquilo metálico y, alternativamente, menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. En una modalidad, el co-catalizador comprende un alquilo de boro que comprende un grupo de hidrocarbilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 carbonos. El co-catalizador puede introducirse directamente a una zona de reacción con el catalizador de CO/H o puede ponerse en contacto con el catalizador de CO/H antes de formar una mezcla de catalizador que se introduce subsecuentemente a una zona de reacción. En una modalidad, el co-catalizador puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0.1 ppm a aproximadamente 50 ppm, alternativamente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, alternativamente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 10 ppm.

En una modalidad alternativa, el catalizador de CO/H es un

000024

componente de un sistema catalítico que carece de un co-catalizador. Tales modalidades, en donde el catalizador de CO/H cataliza las reacciones (por ejemplo, reacciones de polimerización) en ausencia de un co-catalizador, pueden resultar en mejoramientos en la economía global del proceso cuando se compara con reacciones muy similares llevadas a cabo en presencia de un catalizador y un co-catalizador. Los co-catalizadores, aunque a menudo útiles, también pueden tener efectos indeseados, tales como amplitud de la distribución de peso molecular (MWD), mayor ramificación de cadena larga (LCB) o disminución del índice de fusión (MI). En una modalidad, el catalizador de CO/H permite la producción del comonomero *in-situ* sin el uso de un co-catalizador.

Los catalizadores (es decir, catalizadores de CO/H) y los sistemas de catalizadores descritos en la presente, se destinan para cualquier método de polimerización de olefinas que puede llevarse a cabo usando diferentes tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar los monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Estos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros.

Los diferentes tipos de reactores incluyen los que pueden referirse como reactores por lotes, suspensión, en fase gas, solución, alta presión, tubulares o autoclave. Los reactores en fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender circuitos 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 pueden usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir la recirculación parcial o completa de un monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

5 Los sistemas del reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en los reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados,
10 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
15 reactores. Alternativamente, la polimerización en 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 incluye, pero no se limita a, reactores
20 de circuito múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de circuito y gas, reactores a alta presión, múltiples o una combinación de reactores a alta presión con circuito y/o gas. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

25 De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema del reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en suspensión de circuito, que comprende circuitos verticales u horizontales. Puede alimentarse continuamente un monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier co-
30 monómero, a un reactor de circuito, en donde se presenta la

000026

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 5 partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor puede limpiarse para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o co-monómero. Pueden usarse diferentes tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, expansión, que puede incluir 10 cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de 15 partícula), por ejemplo, en las patentes U.S. Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad.

Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en 20 suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos bajo las 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, 25 neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de circuito se pueden presentar bajo condiciones en bruto, en donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se describe en la patente U.S. No. 5,455,314, que se incorpora por referencia en la presente en su totalidad.

30 De acuerdo con aún otro aspecto de esta descripción, el

000027

reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en fase gas. Estos sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros ciclizados 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 al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y el monómero nuevo o fresco puede adicionarse para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores en fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gas multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, mientras que se alimenta un polímero que contiene el 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, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la descripción, 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 monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente de gas inerte e introducirse en 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 de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión para obtener aproximadamente las condiciones de

000028

las reacciones de polimerización óptimas.

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

Los reactores de polimerización apropiados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de por lo menos un sistema de alimentación de materia prima, por lo
20 menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes catalizadores, y/o por lo menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores apropiados para la presente descripción pueden comprender además: purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación
25 del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, recirculación, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la
30 polimerización y proporcionan propiedades de la resina, incluyen:

000029

temperatura, presión y las concentraciones de los diferentes reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero. La temperatura de polimerización puede ser cualquier temperatura menor que la temperatura de des-polimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye, por ejemplo, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones apropiadas también variarán de acuerdo con el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de circuito, es típicamente menor de 1000 psig. La presión para la polimerización en fase gas es usualmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 psig. En general, la polimerización a alta presión en los reactores tubulares o autoclave se corre a aproximadamente 20,000 a aproximadamente 75,000 psig. Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que se presenta, en general, a temperaturas y presiones superiores. Puede ofrecer ventajas la operación encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica).

La concentración de los diferentes reactivos puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso terminal propuesto que será formado por la resina y el método de formación del producto, determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tensión, flexión, impacto, deslizamiento, relajación al esfuerzo y dureza. Las propiedades

000030

físicas incluyen: densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fracturas, ramificación de
5 cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones del monómero, co-monómero, hidrógeno, modificadores y donadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. Puede usarse hidrógeno
10 para controlar el peso molecular del producto. Los modificadores pueden usarse para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereorregularidad. Además, la concentración de los contaminantes se minimiza debido a que los contaminantes impactan las reacciones y las propiedades del
15 producto. En una modalidad, se adiciona hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se adiciona hidrógeno al reactor durante la polimerización.

El polímero o resina pueden formarse en diferentes artículos, que incluyen, pero no se limitan a, botellas,
20 tambores, juguetes, recipientes caseros, utensilios, productos de película, cilindros, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y recubrimientos. Pueden usarse diferentes procesos formar estos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, moldeado por soplado, moldeado por extrusión, moldeado
25 rotacional, moldeado por inyección, hilado de fibras, termoformación, moldeado por fundido y similares. Después de la polimerización, pueden adicionarse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la manufacturación y para las propiedades deseadas en el producto
30 terminal. Los aditivos incluyen modificadores de superficie,

000031

tales como agentes de deslizamiento, antibloque, adhesivos; antioxidantes, tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento, tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardantes a las llamas, antiestáticos, secuestrantes, absorbedores, mejoradores del olor y agentes de degradación.

Los catalizadores y sistemas de catalizadores preparados de acuerdo con la presente descripción pueden usarse para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una modalidad, un catalizador de CO/H o sistema de catalizador se pone en contacto con una o más olefinas, en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas (por ejemplo, temperatura, presión, etc.) para polimerizar las olefinas. Las alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono pueden usarse como la materia prima de las olefinas. Ejemplos específicos de las alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno o similares. Estas alfa-olefinas pueden usarse individualmente (por ejemplo, para producir homopolímeros) o en diferentes combinaciones de dos o más, para producir co-polímeros (por ejemplo, di-polímeros, tri-polímeros, etc.). En una modalidad, el catalizador de CO/H se usa para producir polietileno, por ejemplo, homopolímero o copolímero de polietileno. En diferentes modalidades, se usa etileno con uno o más comonómeros, tales como 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y similares.

En una modalidad, los homopolímeros producidos por el catalizador de CO/H que usan solamente materia prima de etileno y sin agregar 1-hexeno al reactor, pueden tener una densidad de aproximadamente 0.935 g/cc a aproximadamente 0.959 g/cc

000032

alternativamente de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.958 g/cc, o alternativamente de aproximadamente 0.958 g/cc a aproximadamente 0.95 g/cc. Estos polímeros pueden caracterizarse adicionalmente por un índice de fusión de alta carga (HLMI), que oscila de aproximadamente 1 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 5 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 10 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos. El HLMI se refiere a la velocidad de flujo de una resina polimérica fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas (0.2095 cm) de diámetro, cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190°C, como se determina de acuerdo con ASTM D 1238.

En otra modalidad, el catalizador de CO/H, cuando se pone en contacto con una materia prima de alfa-olefina, que consiste esencialmente de etileno, puede hacer su comonomero *in situ*, en ausencia de co-catalizador, resultando en un producto de copolímero. En tal modalidad, las características del producto del copolímero son similares a las de un polímero producido con los sistemas de comonomero *in-situ*, en donde se usa un co-catalizador. Por ejemplo, la distribución de peso molecular, ramificación de cadena larga, y el índice de fusión potencial del polímero resultante, son similares a un polímero producido con sistemas de comonomero *in-situ*, en donde se usa un co-catalizador.

En una modalidad, un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, se usa para producir un producto de copolímero en ausencia de una adición externa de un comonomero. Sin desear limitarse por la teoría, es el pre-tratamiento de Cr(II) con H₂ antes del contacto con el monómero el que produce un catalizador de CO/H, como se describe en la presente, que después puede

000033

oligomerizar y polimerizar una olefina, para resultar en un producto de copolímero.

En aún otra modalidad, el catalizador de CO/H también puede usarse para producir un copolímero aleatorio (RCP) de etileno y comonómero, adicionando externamente un comonómero adicional, tal como 1-hexeno, al reactor. El RCP puede tener una densidad de aproximadamente 0.92 g/cc a aproximadamente 0.96 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0.93 g/cc a aproximadamente 0.96 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0.94 g/cc a aproximadamente 0.955 g/cc.

En tal modalidad, el comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) puede estar presente en el RCP en una cantidad de aproximadamente 0.1 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente 15% en peso con base en el peso total del RCP, alternativamente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 10% en peso, alternativamente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso.

En una modalidad, el catalizador de CO/H puede usarse para producir un producto que comprende un trímero de olefina. En algunas modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor que comprende un trímero de etileno (hexeno). En otras modalidades, el catalizador de CO/H produce un efluente del reactor que comprende 1-hexeno. En aún otras modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor enriquecido en 1-hexeno. En otras modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor, en donde 1-hexeno es el componente mayoritario.

En una modalidad, un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, cuando se usa como un catalizador de

000034

polimerización, exhibe un rendimiento de producto comparable con el de un sistema de catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares. En una modalidad, el catalizador de CO/H tiene un rendimiento de producto de aproximadamente 500 gramos de polímero/gramo de catalizador (g/g) a aproximadamente 10,000 g/g, alternativamente de aproximadamente 1000 g/g a aproximadamente 5000 g/g, alternativamente de aproximadamente 2000 g/g a aproximadamente 4000 g/g y una actividad de polimerización de aproximadamente 1000 gramos de polímero por gramo de catalizador por hora (g/g-h) a aproximadamente 5000 g/g-h, alternativamente de aproximadamente 1500 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h, alternativamente de aproximadamente 2000 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h.

Un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, cuando se emplea como un catalizador de polimerización, puede producir su propio comonomero. En una modalidad, un RCP se prepara a partir de etileno usando un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, en ausencia de un co-catalizador. Además, el comonomero de RCP puede comprender 1-hexeno, alternativamente el comonomero consiste esencialmente de 1-hexeno. En tal modalidad, el RCP resultante puede tener una distribución de peso molecular más estrecha (MWD) cuando se compara con un polímero producido usando un sistema de catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares. El RCP resultante puede exhibir una ramificación de cadena larga disminuida (LCB) cuando se compara con uno producido usando un catalizador y un co-catalizador de polimerización bastante similares. El RCP producido usando un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, puede mejorar y/o eliminar los inconvenientes asociados con la cera y/o

000035

el humo que están presentes, típicamente, durante la producción de un RCP producido comparable con el de un sistema catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares.

5

EJEMPLOS

Habiéndose descrito en general las modalidades, los siguientes ejemplos se proporcionan como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventaja de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a manera de ilustración y no se destinan para limitar la especificación o las reivindicaciones de ninguna manera.

EJEMPLO 1

Se investigó el desempeño de un catalizador soportado de Cr en la polimerización de etileno. Siete muestras, designadas Muestras 1-7, se prepararon usando 969MPI, que es un catalizador de Cr soportado de sílice, comercialmente disponible en W. R. Grace, que tiene un área superficial de 300 m²/g, un volumen de poro de 1.6 mL/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Las muestras 1-6 se trataron con calor por fluidización en aire seco durante 3 horas a 800°C y luego se redujeron por fluidización en CO seco CO a 350°C durante media hora. Las muestras 1, 3 y 5 después se probaron para el comportamiento de polimerización en un reactor de banco a 100°C respectivamente, con etileno a 550 psi durante 1 hora. Las muestras 2 y 4 se trataron con hidrógeno (es decir, se trataron con hidrógeno después de haberse tratado previamente con monóxido de carbono) y luego se probaron en un reactor de banco a 100°C respectivamente, con etileno a 550 psi, para el comportamiento de polimerización. La muestra 6 también se trató con hidrógeno (es

000036

decir, subsecuente al tratamiento con CO) y luego se probó en un reactor de banco a 105°C respectivamente, con etileno a 550 psi, durante 1 hora para el comportamiento de polimerización. La muestra 7 se trató con calor a 800°C, se redujo en H₂ a 350°C durante media hora (es decir, sin haberse tratado previamente con CO), y se probó para el comportamiento de polimerización en un reactor de banco similar a las condiciones similares descritas anteriormente. Las corridas de la polimerización duraron hasta que el reactor se llenó con el polímero, por ejemplo, de aproximadamente 24 a aproximadamente 70 minutos. Para la muestra 6, también se adicionó hidrógeno al reactor. Se registraron los rendimientos del polietileno, los tiempos de reacción, las actividades de polimerización, HLMI's y las densidades que resultaron de cada una de las muestras, y los resultados se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Procesamiento*	Pres. y temp. de tratamiento con H ₂	Condición de reacción	# de catalizador cargado	Rend. de PE (g)	Tiempo de reacción (min)	Actividad (g/g-h)	HLMI (g/10 min.)	Densidad (g/cc)
1	800°C, 350°C CO	None	100°C	0.2107	134	30	1272	6.1	0.9630
2	800°C, 350°C CO	315 psi 105°C, 1h	100°C	0.3369	219	32	1219	5.9	0.9596
3	800°C, 350°C CO	8 psi 250°C, 0.5h	100°C	0.1268	80	70	541	11.3	0.9540
4	800°C, 350°C CO	8 psi 250°C, 0.5h	100°C	0.4033	271	40	1008	14.5	0.9497
5	800°C, 350°C CO	8 psi 350°C, 0.5h	100°C	0.2282	250	43	1529	8.0	0.9597
6	800°C, 350°C CO	315 psi 105°C, 1h	105°C, 18 psi H ₂	0.5740	232	24	1010	74.5	0.9588
7	800°C, 350°C H ₂	15 psi 350°C	100°C	0.7523	43	87	39	5.3	0.9601

*El procesamiento se refiere a todas las etapas usadas para producción.

000037

catalizador final, incluyendo tratamiento térmico, tratamiento con CO y tratamiento con H₂.

Los resultados mostraron que las densidades para las muestras 2-6 que se precalentaron en hidrógeno, disminuyeron comparado con la muestra 1. Las condiciones de reacción a 250°C parecieron estar cerca de la temperatura óptima para el tratamiento con hidrógeno, como se indica por la Muestra 3 y 4. La adición de hidrógeno al reactor mostró poco o no mostró un efecto adicional, como se indica por la Muestra 5. Además, reduciendo simplemente el catalizador en hidrógeno y omitiendo la etapa de reducción de CO, resultó en un catalizador pobre con un bajo rendimiento PE, baja actividad, alta densidad y bajo HLMI, como se indica por la Muestra 7.

Luego, los polímeros resultantes de las Muestras 2 y 6 se analizaron por C-13 RMN para determinar la cantidad de comonomero hexeno en el polímero. Se registraron el porcentaje en peso de 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y la dispersidad relativa del monómero (RMD) y los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	% en peso de comonomero			
	1-Octeno	1-Hexeno	1-Buteno	RMD
2	0.11%	0.13%	0.16%	100.20%
6	0.33%	0.61%	0.44%	100.70%

Los resultados demostraron que 1-hexeno fue el producto primario producido *in situ* en el reactor e incorporado en el polímero. Además, ambos polímeros tuvieron RMDs mayores que 100%, lo que indica una distribución de ramificación homogénea.

Mientras que las modalidades de la descripción se han mostrado y descrito, pueden hacerse modificaciones a la misma sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la descripción. Las modalidades descritas en la presente son sólo ejemplares, y no se

000038

pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la descripción descrita en la presente y están dentro del alcance de la descripción. Cuando se establezcan expresamente intervalos o límites numéricos, tales intervalos o límites expresados debería entenderse que incluyen intervalos o límites iterativos de una magnitud similar, que caen dentro de los intervalos o límites establecidos expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0.10 incluye 0.11, 0.12, 0.13, etc.). Por ejemplo, cuando se describa un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior, R_U , se describe específicamente cualquier número que cae dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números que caen dentro del intervalo: $R = R_L + k * (R_U - R_L)$, en donde k es una variable que oscila de 1 por ciento a 100 por ciento, con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento ó 100 por ciento. Además, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R , como se definió anteriormente. El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación, se pretende que signifique que se requiere el elemento objetivo, o alternativamente, que no se requiere. Ambas alternativas se pretende que estén dentro del alcance de las reivindicaciones. El uso de los términos más amplios, tales como: comprende, incluye, que tiene, etc. deberían entenderse que proporcionan soporte para los términos más estrechos, tales como que consiste de, que consiste esencialmente de, comprendido esencialmente de, etc.

000039

Por lo tanto, el alcance de la protección no se limita por la descripción establecida anteriormente, sino que se limita solamente por las siguientes reivindicaciones; incluyendo tal alcance todas las equivalentes del asunto relacionado de las
5 reivindicaciones. Cada una de las reivindicaciones se incorpora en la especificación como una modalidad de la presente descripción. De esta manera, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las modalidades de la presente descripción. La descripción de una referencia no es un
10 reconocimiento de que sea la técnica previa para la presente descripción, especialmente cualquier referencia que puede tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente, se incorporan
15 por referencia, al grado que proporcionan detalles ejemplares, de procedimiento u otros, suplementarios a los establecidos en la presente.

000040

REIVINDICACIONES

1. Método, caracterizado porque comprende:

(a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo;

5 (b) tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante para formar un soporte tratado;

(c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono para formar un soporte de contacto de CO; y

10 (d) poner en contacto el soporte de contacto de CO con hidrógeno, para formar un catalizador.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte comprende sílice, titania, zirconia, boria, fosfato, alúmina, aluminofosfato o combinaciones de los mismos.

15 3. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte puede estar presente en el catalizador en una cantidad de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 99% en peso, por peso final del catalizador.

20 4. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; un compuesto de cromo soluble en un hidrocarburo, un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos.

25 5. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el cromo está presente en el catalizador en una cantidad de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso, por peso final del catalizador.

30 6. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor comprende calentamiento a una temperatura de aproximadamente 400°C a

000041

aproximadamente 1000°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor se presenta en presencia de oxígeno, aire o combinaciones de los mismos.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto con monóxido de carbono se presenta a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto con hidrógeno se presenta a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 750°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, y a una presión de aproximadamente 0.1 bar a aproximadamente 50 bar.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador tiene una actividad de polimerización de aproximadamente 1000 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h.

11. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende poner en contacto el catalizador con uno o más monómero de olefina en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un polímero y recuperar el polímero de la zona de reacción.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque los monómeros de olefina comprenden etileno y el polímero comprende un homopolímero de etileno; los monómeros de olefina comprenden etileno y otro monómero de alfa olefina, y el polímero comprende un copolímero de etileno; o combinaciones

000042

de los mismos.

13. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene un HLMI de aproximadamente 1 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos.

5 14. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene un rendimiento de aproximadamente 500 g/g a aproximadamente 10000 g/g.

10 15. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene una densidad de aproximadamente 0.920 g/cc a aproximadamente 0.96 g/cc.

16. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas (a), (b), (c), (d) o combinaciones de las mismas se realizan fuera de un reactor.

17. Método, caracterizado porque comprende:

15 oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización;

poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido;

20 poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno, para formar un catalizador de polimerización activado; y

25 poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio, en donde se produce un comonomero *in situ*.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero aleatorio es polietileno que tiene ramificaciones de hexeno.

30 19. El método de conformidad con la reivindicación 18,

000043

caracterizado porque las ramificaciones de hexeno están presentes en el polímero aleatorio en una cantidad de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 15% en peso, con base en el peso total del copolímero aleatorio.

5 20. Método, caracterizado porque comprende:

reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI) para formar un catalizador de polimerización que comprende Cr(II); y

10 tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.

21. Catalizador, caracterizado porque se prepara por el método de conformidad con la reivindicación 1.

22. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende poner en contacto el
15 catalizador con una materia prima que consiste esencialmente de etileno, bajo condiciones apropiadas para la polimerización de etileno y la recuperación de una composición polimérica que tiene una densidad de aproximadamente 0.935 g/cc a aproximadamente 0.958 g/cc.

20

000044

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
23 September 2010 (23.09.2010)



(10) International Publication Number
WO 2010/107478 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 10/02 (2006.01) C08F 4/69 (2006.01)
C08F 4/24 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2010/000778

(22) International Filing Date:
15 March 2010 (15.03.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/406,109 17 March 2009 (17.03.2009) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BENHAM, Eliza-
beth A. [US/US]; 9310 Katie Grace Circle, Spring, Texas
77379 (US). MCDANIEL, Max P. [US/US]; 1601 Mel-
mart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).
COLLINS, Kathy S. [US/US]; 3915 Silver Lake Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). WHARRY, Stephen
M. [US/US]; 8409 N 70th East Avenue, Owasso, Okla-
homa 74005 (US).

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

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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, 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: METHODS OF PREPARING A POLYMERIZATION CATALYST

(57) Abstract: A method comprising (a) contacting a support and a chromium-containing compound to form chromium-contain-
ing support, (b) heat treating the chromium-containing support in an oxidizing atmosphere to form a treated support, (c) contact-
ing the treated support with carbon monoxide to form a CO-contacted support, and (d) contacting the CO-contacted support with
hydrogen to form a catalyst. A method comprising oxidizing a chromium-treated support to form a polymerization catalyst, con-
tacting the polymerization catalyst with carbon monoxide to form a reduced polymerization catalyst, contacting the reduced poly-
merization catalyst with hydrogen to form an activated polymerization catalyst, and contacting the activated polymerization cata-
lyst with ethylene in a reaction zone under suitable reaction conditions to form a random copolymer. A method comprising reduc-
ing a polymerization catalyst comprising Cr(VI) to form a polymerization catalyst comprising Cr(II), and treating the polymeriza-
tion catalyst comprising Cr(II) with hydrogen.

WO 2010/107478 A1

000045



No. 11-120792- -00000-0000

Fecha: 2011-09-16 16:00:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDA. ☐

☐	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 ☐