



No. 11-177561- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:36:12 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO COMPOSICIONES CATALIZADORAS DE METALOCENO
HETERONUCLEAR NANO-ENLAZADO Y SUS PRODUCTOS
POLIMÉRICOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____ C07F 17/00

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. _____



**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: Estados Unidos de
América.

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/US2010/001795 Fecha 22 de junio de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/151315 A1 Fecha 29 de diciembre de 2010

6

**TÍTULO (54) COMPOSICIONES CATALIZADORAS DE METALOCENO
HETERONUCLEAR NANO ENLAZADO Y SUS PRODUCTOS POLIMÉRICOS.**

7

Clasificación Internacional (51) C07F 17/00

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

23 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

12/489.630

9

Comprobante de pago No. 11-97593 // 11-105037 // 11-119306 // 11-119456

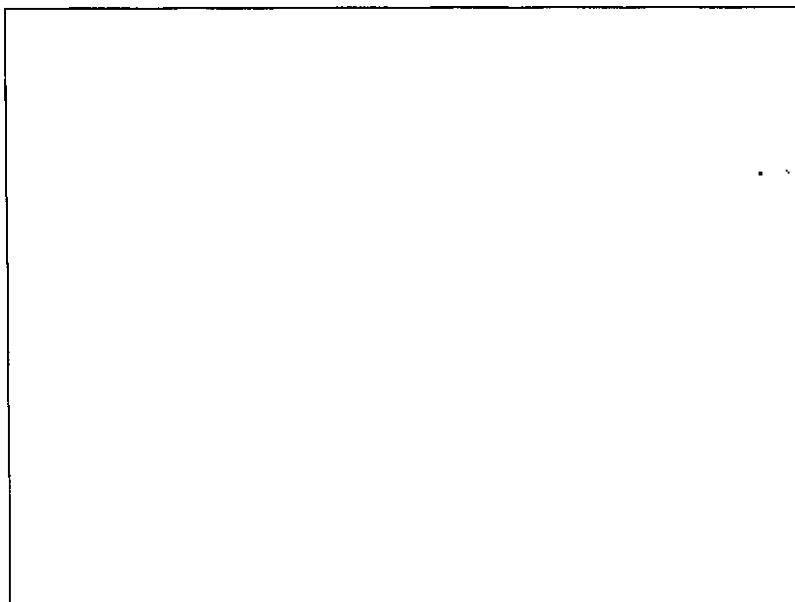
Fecha 26 de octubre de 2011 // 09 de diciembre de 2011

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite 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 depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

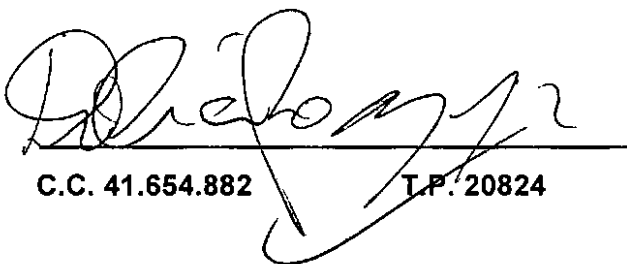
11 FIGURA CARACTERÍSTICA



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.) **MURRAY, Rex, E.**
(1206 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 2.) **JAYARATNE, Kumudini, C.**
(Kromme Riet, #1, NL-9746PV Groningen, Holanda);
- 3.) **YANG, Qing**
(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 4.) **MARTIN, Joel, L.**
(636 SE Kenwood Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América).
- 5.) **GLASS, Gary, L.**
(12600 N 3980 Road, Dewey, Oklahoma 74029, Estados Unidos de América).

000002

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0097593

Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 16:44:47

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	325084605	05/10/2011	77.805.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-02	PRORROGAS Y RENOVACIONES	30	PRORROGAS Y RENOVACIONES
			819.000.00	819.000.00
				\$819.000.00

SON: **OCHOCIENTOS DIECINUEVE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-177561- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:36:12 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

000003

P 3186

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 105037

Bogotá D.C., Octubre 26 de 2011 - 16:37:02

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	427159961	26/10/2011	51.250.000.00

*** 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. 11-177561- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:36:12 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

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

Octubre 26 de 2011 - 16:37:15

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119306
		Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2011 - 07:25:43

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	325090791	07/12/2011	48.105.000.00

*** 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. 11-177561- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:36:12 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

000005

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

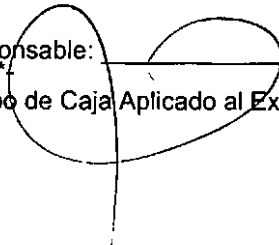
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119456
		Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2011 - 07:25:43

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	325090791	07/12/2011	48.105.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2.000.00	2.000.00
				\$2.000.00
=====				

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-177561- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:36:12 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

000006

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.

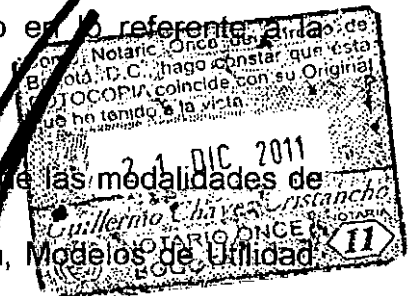
COLOMBIA

(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.

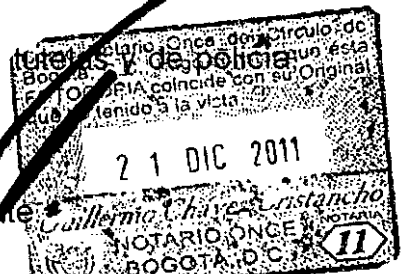
3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

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, ~~juicios 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



000008

06/542

TRADUCCION OFICIAL No. 06/542
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

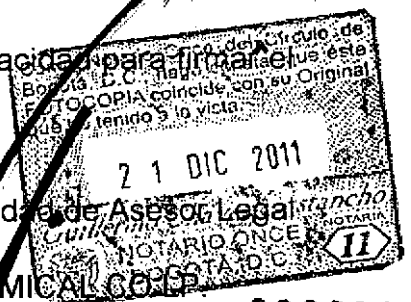
Asesor Legal Asistente – IP

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



000009

06/542

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.

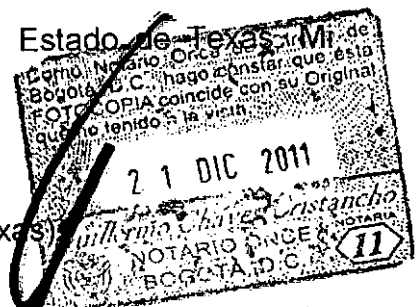
LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(Sello Notarial a tinta: KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Mi. de Bogotá, D.C. hago constar que esta FOTOCOPIA coincide con su Original que he tenido a la vista)

(Sello Pre-impreso del Estado de Texas)

El Estado de Texas

Secretario de Estado



000010

98/542

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

APOSTILLA

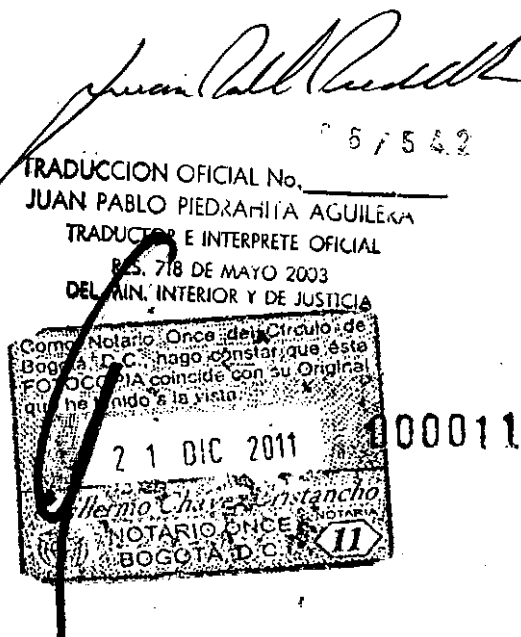
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

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.



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 DIC 11 A 10: 53

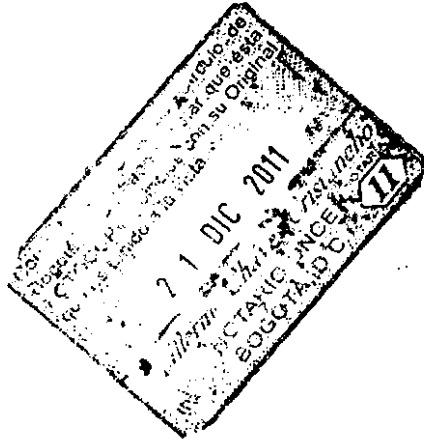
ucos

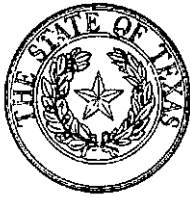
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

539789
Juan Piedrahita

COTA FIJANA ADEBE EN EL
DOCUMENTO DESEMPERA
LAS FUNCIONES INDICADAS





9. 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

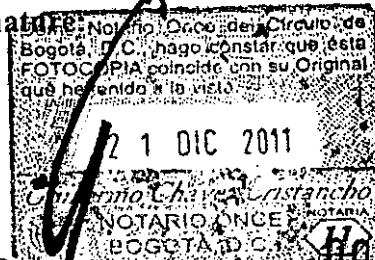
6. on November 1, 2006

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-558217

9. Seal

10. Signature



000012

Roger Williams

Roger Williams
Secretary of State

TRADUCCION ST/clkl No. 06 /

JUAN PABLO FLORES ALCALA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



COLOMBIA

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

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Michael E. Lee

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

Chevron Phillips Chemical CO LP

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Delaware

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

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y 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 faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los

TRADUCCION OFICIAL No. 081512

JUAN PABLO DEL ALTA AGUILERA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Granted and signed at

on this

16

day of

October

of 2006

Firma / signatura

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Michael E. Lee

legal representative(s) of

Chevron Phillips Chemical CO LP

an organization existing under the laws of

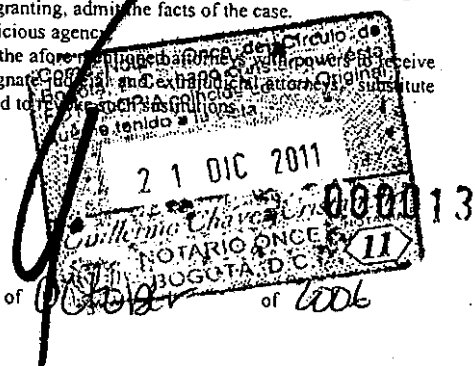
Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at

10001 Six Pines Dr, The Woodlands, TX

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

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



Michael E. Lee

Assistant General Counsel -- IP

TRADUCCION OFICIAL No. 064512
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

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 _____
y letra el documento que antecede.

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

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

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

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl 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.

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

Para todos los demás países el señor Consúl de Colombia o ante quien se otorga, 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 facultados para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACION 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 - J.P. of the juridical person Chevron Phillips Chemical Co LP

4. The mentioned juridical person with place of business in 10001 SW Pkwy 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 in which for such purpose were exhibited to me.

Kim Gregg
Notary Public



KIM GREGG
Notary Public, State of Texas
My Commission Expires
August 3, 2010

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

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

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

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

Notary Public

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

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

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona composiciones catalizadoras de polimerización que emplean nuevos compuestos metalloceno heterodinucleares. También se proporcionan métodos
5 para hacer estos nuevos compuestos metalloceno dinucleares y para usar tales compuestos en composiciones catalizadoras para la polimerización de olefinas.

000007

000014

**COMPOSICIONES CATALIZADORAS DE METALOCENO HETERONUCLEAR NANO-
ENLAZADO Y SUS PRODUCTOS POLIMÉRICOS**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere generalmente al campo
de catalizadores de polimerización de olefina, composiciones
catalizadoras, métodos para la polimerización y copolimerización
de olefinas, y poliolefinas. Más específicamente, esta invención
se refiere a compuestos metalloceno heterodinucleares nano
10 enlazados y composiciones catalizadoras que emplean tales
compuestos.

Un compuesto metalloceno dinuclear se puede producir vía
una reacción de metátesis de olefina, por ejemplo, como se
muestra en Chem. Eur. J., 2003, 9, pp. 3618-3622. La metátesis de
15 olefina es una reacción catalítica entre compuestos que contienen
porciones olefínicas (por ejemplo, alqueno). Los catalizadores
que frecuentemente se emplean en una reacción de metátesis de
olefina incluyen metales tal como rutenio, tungsteno, molibdeno,
o níquel.

20

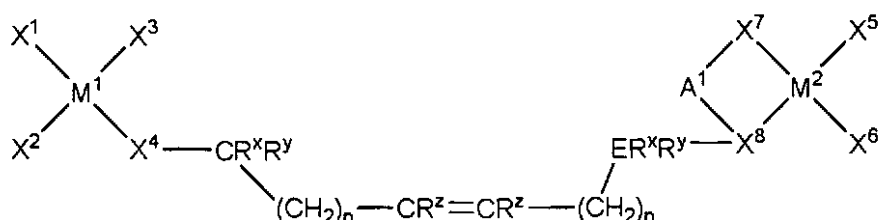
BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención generalmente se refiere a nuevas
composiciones catalizadoras, métodos para preparar las
composiciones catalizadoras, métodos para usar las composiciones
25 catalizadoras para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas
producidas usando tales composiciones catalizadoras, y artículos
producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la
presente invención se refiere a compuestos metalloceno
heterodinucleares nano enlazados y composiciones catalizadoras
30 que emplean tales compuestos. Las composiciones catalizadoras que

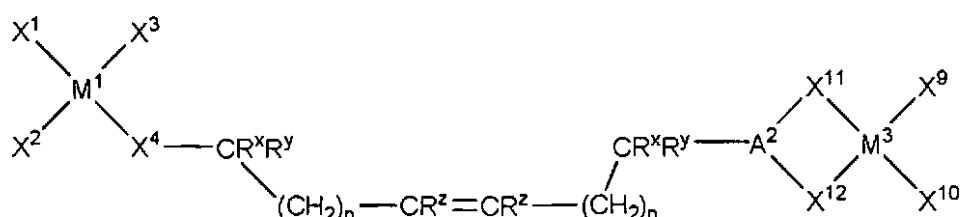
000015

contienen compuestos metaloceno heterodinucleares nano enlazados de la presente invención se pueden usar para producir, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros a base de etileno y similares.

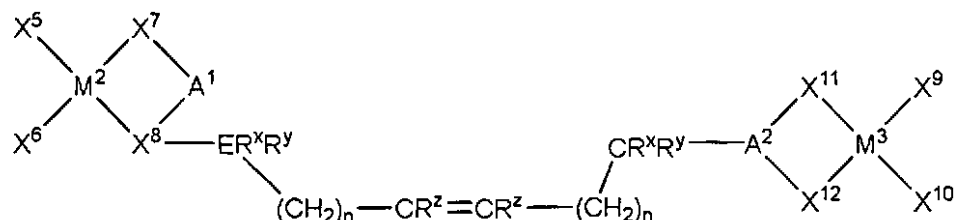
La presente invención describe nuevos compuestos metalloceno heterodinucleares que tienen dos porciones metalloceno enlazadas por un grupo alquenilo. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, estos compuestos heterodinucleares pueden tener una de las siguientes fórmulas:



(A);



(B); 0:



(C);

en donde:

cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbिलamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de

000016

carbono;

cada X^3 independientemente es un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no
sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^3
5 independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o
alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^4 independientemente es un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera
de los sustituyentes en X^4 diferente de un grupo enlazante de
10 alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo
alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^7 , X^{11} , y X^{12} independientemente es un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera
de los sustituyentes en X^7 , X^{11} , y X^{12} diferente de un grupo de
15 puenteo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo
alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^8 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o
fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^8
diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de
20 alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo
alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada A^1 independientemente es un grupo de puenteo
sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico
de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos
25 de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio,
estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los
sustituyentes en A^1 independientemente son un átomo de hidrógeno,
o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no
sustituido, o una combinación de los mismos;

30 cada A^2 independientemente es un grupo de puenteo

000017

sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A² diferente del grupo enlazante alqueno independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada M¹, M², y M³ independientemente es Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

10 cada R^x, R^y, y R^z independientemente es un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive.

15 Otros nuevos compuestos metalloceno heterodinucleares se describen en la presente invención, y estos compuestos metalloceno dinucleares pueden tener una de las siguientes fórmulas:

(IA)=(IB);

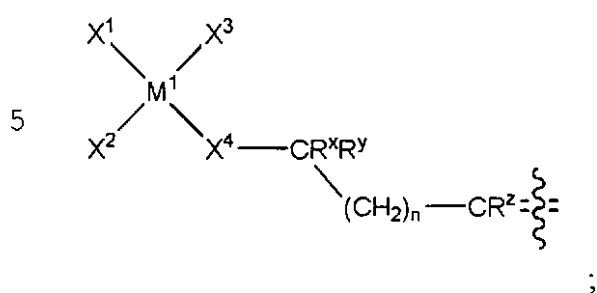
(IIA)=(IIB); o

20 (IIIA)=(IIIB);

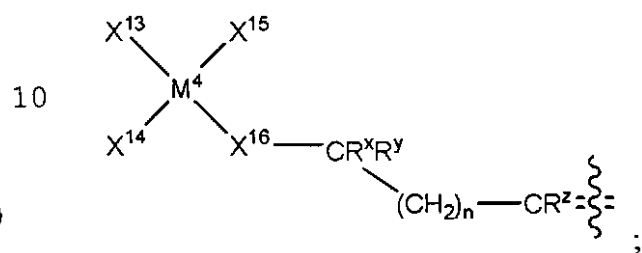
000018

en donde:

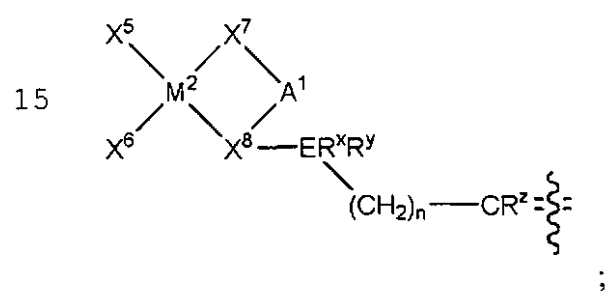
(IA) es



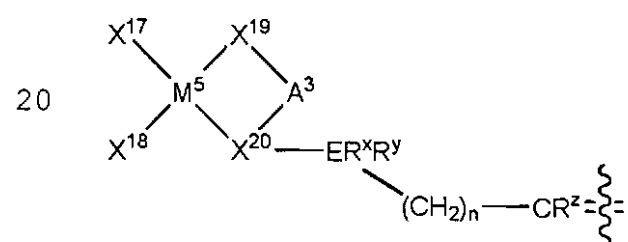
(IB) es



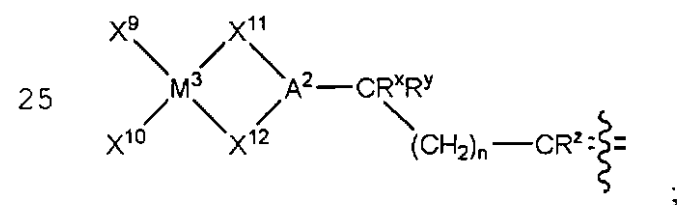
(IIA) es



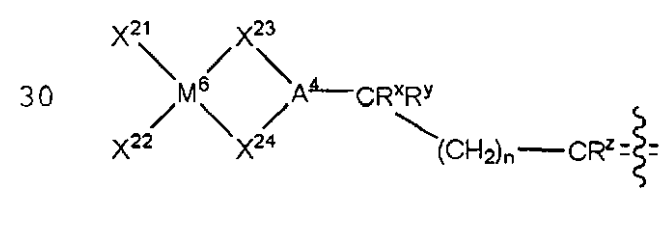
(IIB) es



(IIIA) es



(IIIB) es



000019

en donde:

$X^1, X^2, X^5, X^6, X^9, X^{10}, X^{13}, X^{14}, X^{17}, X^{18}, X^{21},$ y X^{22}

5 independientemente son hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbिलamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12
10 átomos de carbono;

X^3 y X^{15} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no sustituido, cualquiera de los sustituyentes X^3 y X^{15} independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o
15 alquenilo sustituido o no sustituido;

X^4 y X^{16} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^4 y X^{16} diferente de un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un
20 grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

$X^7, X^{11}, X^{12}, X^{19}, X^{23},$ y X^{24} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en $X^7, X^{11}, X^{12}, X^{19}, X^{23},$ y X^{24} diferente de un grupo de puenteo independientemente es un átomo
25 de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

X^8 y X^{20} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^8 y X^{20} diferente de un grupo de puenteo
30 y un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo

000020

de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

A^1 y A^3 independientemente son un grupo de puenteo sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico
 5 de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los sustituyentes en A^1 y A^3 independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido
 10 o no sustituido, o una combinación de los mismos;

A^2 y A^4 independientemente son un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5
 15 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A^2 y A^4 diferente de un grupo enlazante de alquenilo independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

20 M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 independientemente son Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido
 25 o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive;

con la condición que (IA) no sea el mismo como (IB), (IIA) no sea el mismo como (IIB), y (IIIA) no sea el mismo como
 30 (IIIB).

000021

En las fórmulas, $(IA)=(IB)$, $(IIA)=(IIB)$, y $(IIIA)=(IIIB)$, el símbolo "=" se entiende que indica que las porciones de metalloceno respectivas son enlazadas por un doble enlace.

5 Las composiciones catalizadoras que contienen compuestos metalloceno heterodinucleares nano enlazados también se proporcionan por la presente invención. En un aspecto, se describe una composición catalizadora la cual comprende un producto de contacto de un compuesto metalloceno heterodinuclear y
10 un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, se proporciona una composición catalizadora que comprende un producto de contacto de un
15 compuesto metalloceno heterodinuclear y un soporte activador. Esta composición catalizadora adicionalmente puede comprender un compuesto organoaluminio, así como también otros co-catalizadores.

La presente invención también contempla un proceso para
20 polimerizar olefinas en la presencia de una composición catalizadora, el proceso comprende poner en contacto la composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. Esta composición
25 catalizadora, por ejemplo, puede comprender un producto de contacto de un compuesto metalloceno heterodinuclear y un soporte activador. Otros co-catalizadores, incluyendo compuestos organoaluminio, se pueden emplear en este proceso.

Los polímeros producidos de la polimerización de
30 olefinas, que resultan en homopolímeros, copolímeros, y

000022

similares, se pueden usar para producir varios artículos de manufactura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 La **FIG. 1** presenta una gráfica de H-NMR de la fracción de catalizador A del Ejemplo 1.

 La **FIG. 2** presenta una gráfica de H-NMR de la fracción de catalizador B del Ejemplo 1.

10 La **FIG. 3** presenta una gráfica de H-NMR de la fracción de catalizador C del Ejemplo 1.

 La **FIG. 4** presenta una gráfica de H-NMR de la fracción de catalizador D del Ejemplo 1.

 La **FIG. 5** presenta una gráfica de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-2.

15 La **FIG. 6** presenta una gráfica de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-1.

 La **FIG. 7** presenta una gráfica de espectro de masas del Ejemplo 2.

20 La **FIG. 8** presenta una gráfica de espectro de masas expandido del Ejemplo 2.

 La **FIG. 9** presenta una gráfica de H-NMR del Ejemplo 17.

 La **FIG. 10** presenta una gráfica de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-3.

25 La **FIG. 11** presenta una gráfica de espectro de masas del Ejemplo 18.

DEFINICIONES

 Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. Al grado
30 que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier

000023

documento incorporado en la presente por conflictos de referencia con la definición o uso proporcionado en la presente, la definición o uso proporcionado en la presente lo controla.

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

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

El término "co-catalizador" se usa generalmente en la presente para referirse a compuestos organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalizadora. Adicionalmente, "co-catalizador" se refiere a otros componentes
30 de una composición catalizadora incluyendo, pero no limitado a,

000024

compuestos aluminosilicatos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos de ionización, como se describe en la presente. El término "co-catalizador" se usa sin considerar la función actual del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se usa para distinguir este componente de la composición catalizadora del compuesto metalloceno dinuclear.

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

El término "producto de contacto" se usa en la presente para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto conjuntamente en cualquier orden, en cualquier manera, y por cualquier longitud de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto por combinación o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede ocurrir en la presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente. La combinación de los componentes o materiales adicionales se puede hacer por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, pastas aguadas, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es requerido que los componentes respectivos

000025

reaccionen entre si.

El término mezcla "precontactada" se usa en la presente para describir una primera mezcla de componentes de catalizadores que se ponen en contacto por un primer período de tiempo antes
5 que la primera mezcla sea usada para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes de catalizadores que se ponen en contacto por un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto (compuestos) metalloceno, monómero (o monómeros) de
10 olefina, y compuesto (o compuestos) organoaluminio, antes que esta mezcla se ponga en contacto con unos soportes activadores y compuesto organoaluminio adicional opcional. Por consiguiente, precontactado describe componentes que se usan para hacer contacto entre si, pero antes del contacto de los componentes en
15 la segunda mezcla postcontactada. Por consiguiente, esta invención ocasionalmente puede distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y este componente después que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto organoaluminio
20 precontactado, una vez que hace contacto con el metalloceno y el monómero de olefina, reaccione para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el componente o compuesto
25 organoaluminio precontactado se describe comprendiendo un compuesto organoaluminio que se usa para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente para describir una segunda mezcla de
30 componentes de catalizador que se ponen en contacto por un

000026

segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes de catalizador que fueron contactados por un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente para describir la mezcla de compuestos metaloceno, monómeros de olefina, compuestos organoaluminio, y soportes activadores formados de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales agregados para integrar la mezcla postcontactada. Frecuentemente, el soporte activador comprende un compuesto óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, el componente adicional agregado para integrar la mezcla postcontactada puede ser un compuesto (compuestos) óxido sólido químicamente tratado, y opcionalmente, puede incluir un compuesto organoaluminio el cual es el mismo o diferente del compuesto organoaluminio usado para preparar la mezcla pre-contactada, como se describe en la presente. Por consiguiente, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y aquel componente después que la mezcla se ha preparado.

El término "metalloceno dinuclear", como se usa en la presente, describe un compuesto que comprende dos porciones metalloceno enlazadas por un grupo de conexión. El grupo de conexión puede ser un grupo alquenilo que resulta de la reacción de metátesis o la versión saturada que resulta de la hidrogenación o derivación. Por consiguiente los metallocenos dinucleares de esta invención contienen cuatro porciones tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde las porciones de η^3 a η^5 -ciclopentadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares,

000027

incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende

5 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 contextos, el metalloceno dinuclear es

10 referido simplemente como el "catalizador", de la misma manera el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse a, por ejemplo, un compuesto organoaluminio. A menos que se especifique de otra manera, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para

15 fluorenilo.

Los términos "composición catalizadora", "mezcla catalizadora", "sistema catalizador", y similares, no dependen del producto actual que resultan del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico

20 activo, o el destino del co-catalizador, el compuesto metalloceno dinuclear, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalizadora", "mezcla catalizadora", "sistema catalizador", y

25 similares, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Los términos "óxido sólido químicamente tratado", "soporte activador de óxido sólido", "compuesto óxido sólido tratado", y similares, se usan en la presente para indicar un

30 óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, el cual

000028

exhibe comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y el cual se ha tratado con un componente de extracción de electrones, típicamente un anión, y el cual se calcina. El componente de extracción de electrones típicamente es un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Por consiguiente, el óxido sólido químicamente tratado comprende un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto óxido sólido ácido, de ionización. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y tales componentes no se deberán interpretar como un componente inerte de la composición catalizadora. El soporte activador de la presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado.

Aunque cualquiera de los métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente se puede usar en la práctica o prueba de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente se incorporan en la presente para referencia para el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, los constructos y metodologías que se describen en las publicaciones, la cuales se pueden usar en conexión con la invención actualmente descrita. Las publicaciones discutidas en todo el texto se proporcionan solamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente será interpretado como una admisión que los inventores no tienen derecho a preceder tal descripción en virtud de la invención previa.

000029

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general o específica presentada también abarca todos los isómeros, regioisómeros, y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general o específica también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos si están en forma enantiomérica o racémica, así como también mezclas de estereoisómeros, como se podría reconocer por un artesano experto.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de relaciones de peso, un intervalo de relaciones molares, etcétera. Cuando los Solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, el propósito de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo pueda abarcar razonablemente, incluyendo criterios de valoración del intervalo así como también cualquiera de los sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos abarcados en la presente. Por ejemplo, cuando los Solicitantes describen o reivindican una porción química que tiene un cierto número de átomos de carbono, el propósito de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podrá abarcar, consistente con la descripción en la presente. Por ejemplo, la descripción que una porción es un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_{10} , o en un lenguaje alternativo que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, como se usa en la presente, se refiere a una porción que se puede seleccionar independientemente de un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10 átomos de carbono, así como

000030

también cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_6), y también incluyendo cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo de C_2 a C_4 y C_6 a C_8).

5 De manera similar, otro ejemplo representativo sigue para la relación de peso de organoaluminio a soporte activador en una composición catalizadora proporcionada en un aspecto de esta invención. Por una descripción que la relación de peso del compuesto organoaluminio a soporte activador está en un intervalo
10 desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000, los solicitantes intentan citar que la relación de peso puede ser 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,
15 aproximadamente 1:1, aproximadamente 1:10, aproximadamente 18:1, aproximadamente 19:1, 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
20 1:400, aproximadamente 1:450, aproximadamente 1:500, aproximadamente 1:550, aproximadamente 1:600, aproximadamente 1:650, aproximadamente 35:1, aproximadamente 36:1, aproximadamente 37:1, aproximadamente 1:700, aproximadamente 1:750, aproximadamente 1:800, aproximadamente 1:850,
25 aproximadamente 1:900, aproximadamente 1:950, o aproximadamente 1:1000. Adicionalmente, la relación de peso puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000 (por ejemplo, la relación de peso está en un intervalo desde aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1000), y esta
30 también incluye cualquier combinación de intervalos entre

000031

aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Igualmente, todos los otros intervalos descritos en la presente se deberán interpretar en una manera similar a estos dos ejemplos.

Los Solicitantes se reservan el derecho de proveer o
5 incluir cualquiera de los miembros individuales de tal grupo, incluyendo cualquiera de los sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que se puede reivindicar de acuerdo con un intervalo o en cualquier manera similar, si por cualquier razón los Solicitantes eligen reivindicar menos de la
10 medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia de la que los Solicitantes pueden no estar conscientes en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los Solicitantes se reservan el derecho de proveer o excluir cualquiera de los sustituyentes individuales, análogos,
15 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 de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia de la que los Solicitantes pueden no estar conscientes
20 al momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "uno", y "el" se proponen para incluir alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique de otra manera. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto metalloceno dinuclear" se
25 entiende que abarca un, o mezclas o combinaciones de más de uno, soporte activador o compuesto metalloceno dinuclear, respectivamente.

Mientras que las composiciones y métodos se describen en términos de "comprender" varios componentes o etapas, las
30 composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente

000032

de" o "consistir de" los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente de; o alternativamente, puede consistir de; un producto de
5 contacto de (i) un compuesto metalloceno dinuclear; (ii) un soporte activador.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 La presente invención se dirige generalmente a nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, métodos para usar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones catalizadoras, y artículos producidos
15 usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos metalloceno heterodinucleares nano enlazados y composiciones catalizadoras que emplean tales compuestos.

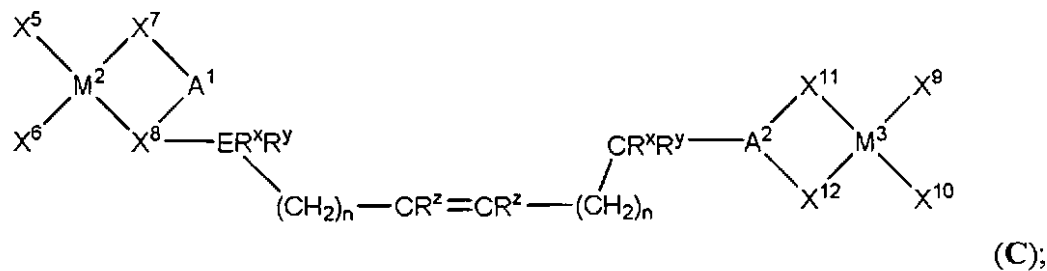
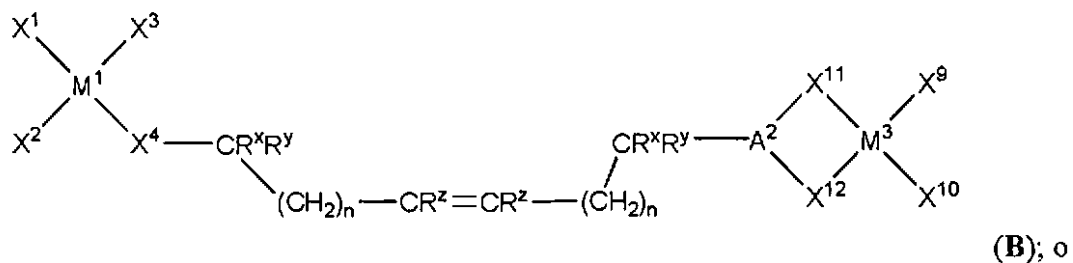
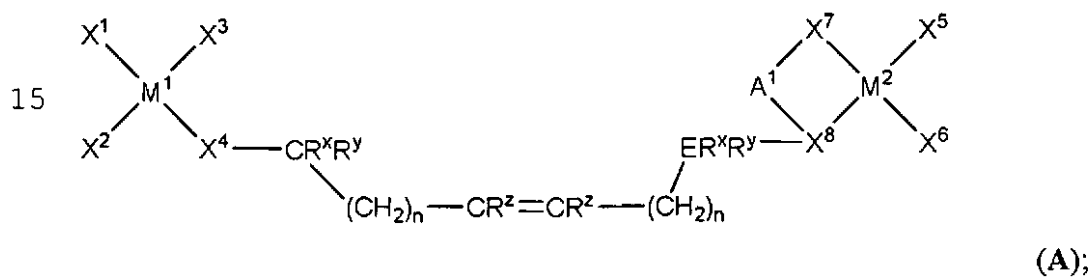
Los metallocenos nanoenlazados de la presente invención
20 son moléculas heterodinucleares en las cuales diferentes porciones de metalloceno se conectan por un grupo enlazante de alqueniilo, o nano-enlace. Los metallocenos nano-enlazados se pueden diseñar con distancias de angstrom específicas entre los dos centros metálicos, donde la distancia se determina
25 principalmente por el grupo de enlace o enlace de conexión. La longitud, estereoquímica, y flexibilidad o rigidez del grupo enlazante se puede usar para diseñar catalizadores los cuales son ya sea capaces de, o incapaces de, interacciones intra-
moleculares metal a metal. Por ejemplo, bajo la restricción del
30 nano-enlace (por ejemplo, un grupo enlazante de alqueniilo), los

000033

metallocenos heterodinucleares nano-enlazados pueden ofrecer interacciones únicas de co-catalizador.

COMPUESTOS METALOCENO HETERODINUCLEARES

La presente invención describe nuevos compuestos que
 5 tienen dos porciones de metalloceno distintas enlazadas por un
 grupo alquenilo, y métodos para producir estos nuevos compuestos.
 Estos compuestos son comúnmente referidos como compuestos
 dinucleares, o compuestos binucleares, debido a que contienen dos
 centros metálicos. Por consiguiente, en un aspecto de esta
 10 invención, los compuestos heterodinucleares tienen la fórmula:



000034

en donde:

cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo
5 hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

10 cada X^3 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^3 independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo sustituido o no sustituido;

15 cada X^4 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^4 diferente de un grupo enlazante de alquenoilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo sustituido o no sustituido;

20 cada X^7 , X^{11} , y X^{12} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^7 , X^{11} , y X^{12} diferente de un grupo de puenteo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo sustituido o no sustituido;

25 cada X^8 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^8 diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alquenoilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo sustituido o no sustituido;

30 cada A^1 independientemente es un grupo de puenteo

000035

sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los
 5 sustituyentes en A^1 independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada A^2 independientemente es un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio,
 10 un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A^2 diferente del grupo enlazante alqueniilo independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico
 15 sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada M^1 , M^2 , y M^3 independientemente es Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido
 20 o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive.

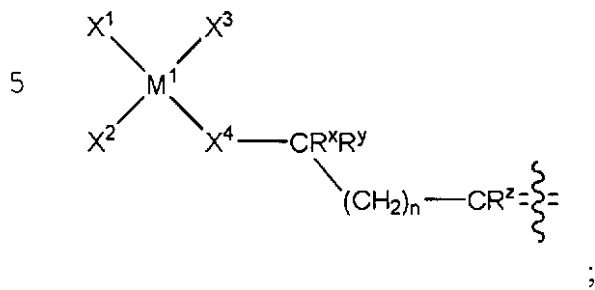
Todavía en otro aspecto, los compuestos heterodinucleares tienen la fórmula:

25 $(IA) = (IB);$
 $(IIA) = (IIB);$ o
 $(IIIA) = (IIIB);$

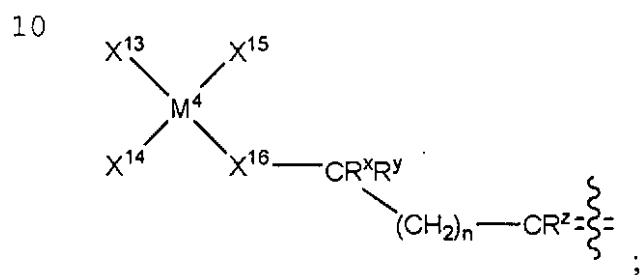
000035

en donde:

(IA) es

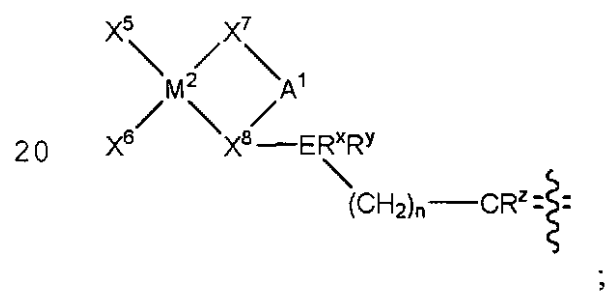


(IB) es

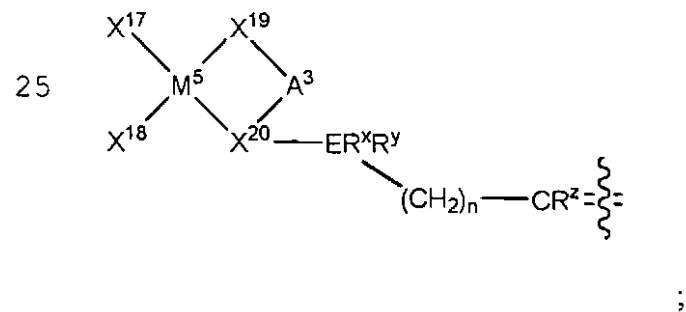


15

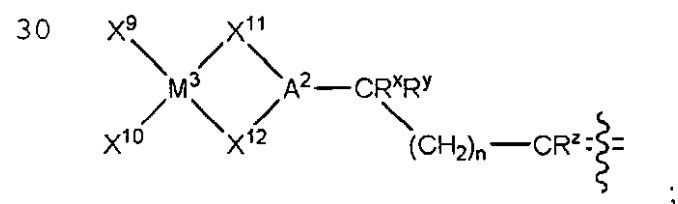
(IIA) es



(IIB) es

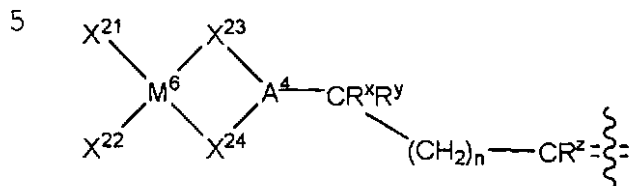


(IIIA) es



000037

(IIIB) es



;

en donde:

10 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^5, \text{X}^6, \text{X}^9, \text{X}^{10}, \text{X}^{13}, \text{X}^{14}, \text{X}^{17}, \text{X}^{18}, \text{X}^{21}, \text{y } \text{X}^{22}$
independientemente son hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo
hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato,
grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de
los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^{A}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{A}}$, en
15 donde R^{A} es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12
átomos de carbono;

X^3 y X^{15} independientemente son un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no
sustituido, cualquiera de los sustituyentes X^3 y X^{15}
20 independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o
alquenilo sustituido o no sustituido;

X^4 y X^{16} independientemente son un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera
de los sustituyentes en X^4 y X^{16} diferente de un grupo enlazante
25 de alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un
grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

$\text{X}^7, \text{X}^{11}, \text{X}^{12}, \text{X}^{19}, \text{X}^{23}, \text{y } \text{X}^{24}$ independientemente son un
grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido,
cualquiera de los sustituyentes en $\text{X}^7, \text{X}^{11}, \text{X}^{12}, \text{X}^{19}, \text{X}^{23}, \text{y } \text{X}^{24}$
30 diferente de un grupo de puenteo independientemente es un átomo

000033

de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

X^8 y X^{20} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera
5 de los sustituyentes en X^8 y X^{20} diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

A^1 y A^3 independientemente son un grupo de puenteo
10 sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los sustituyentes en A^1 y A^3 independientemente son un átomo de
15 hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

A^2 y A^4 independientemente son un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño,
20 un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A^2 y A^4 diferente de un grupo enlazante de alquenilo independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los
25 mismos;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 independientemente son Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^X , R^Y , y R^Z independientemente es un átomo de
30 hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido

000039

o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive;

con la condición que (IA) no sea el mismo como (IB),
 5 (IIA) no sea el mismo como (IIB), y (IIIA) no sea el mismo como (IIIB).

Las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y
 (IIIA)=(IIIB) anteriores, y cualquier especie de metalloceno o
 metalloceno dinuclear descritas en la presente, no se designan
 10 para mostrar la estereoquímica o posicionamiento isomérico de las
 diferentes porciones (por ejemplo, estas fórmulas no se proponen
 para exhibir isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S),
 aunque tales compuestos se contemplan y se abarcan por estas
 fórmulas y/o estructuras. En las fórmulas, (IA)=(IB),
 15 (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB), el símbolo "=" se entiende que
 indica que las porciones de metalloceno respectivas son enlazadas
 por un doble enlace.

En estas fórmulas, los haluros incluyen átomos de
 fluoro, cloro, bromo, y yodo. Como se usa en la presente, un
 20 grupo alifático incluye grupos alquilo y alquenilo lineales o
 ramificados. Generalmente, el grupo alifático contiene desde 1 a
 20 átomos de carbono. A menos que se especifique de otra manera,
 los grupos alquilo y alquenilo descritos en la presente se
 propone que incluyan todos los isómeros estructurales, lineales o
 25 ramificados, de una porción dada; por ejemplo, todos los
 enantiómeros y todos los diastereómeros se incluyen dentro de
 esta definición. Como un ejemplo, a menos que se especifique de
 otra manera, el término propilo se entiende que incluye n-propilo
 e iso-propilo, mientras que el butilo se entiende que incluye n-
 30 butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etcétera. Por ejemplo,

000040

los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etil hexilo y neooctilo. Los ejemplos adecuados de grupos alquilo los cuales se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, o decilo, y similares. Los ejemplos de 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 grupos alifáticos incluyen grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, fenilo sustituido por alquilo, naftilo, naftilo sustituido por alquilo, alquilo sustituido por fenilo, alquilo sustituido por naftilo, y similares.

Generalmente, tales grupos y combinaciones de grupos contienen menos de aproximadamente 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los ejemplos no limitantes de tales porciones que se pueden usar en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. Los grupos cíclicos incluyen porciones de cicloalquilo y cicloalquenilo y tales porciones 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 de otra manera, cualquier porción cíclica o aromática sustituida usada en la presente se entiende que incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolilo se entiende que incluye cualquier posición sustituyente posible, es decir, orto, meta, o para.

Hidrocarbilo se usa en la presente para especificar un

000041

grupo radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no
5 sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos por heteroátomos de los mismos. A menos que se especifique de otra manera, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de
10 carbono, por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Un grupo hidrocarbiloóxido, por lo tanto, se usa genéricamente para incluir grupos tanto alcóxico como arilóxico, y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos
15 alcóxico y arilóxico (es decir, grupos hidrocarbiloóxido) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares. De manera similar, los grupos hidrocarbiloxilato típicamente tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a,
20 formiato, acetato, propionato, neopentanoato, 2-etil hexanoato, neodecanoato, estearato, oleato, benzoato, y similares. El término grupo hidrocarbiloamino se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. A menos que se especifique de otra
25 manera, los grupos hidrocarbiloamino de esta invención comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, y similares, los cuales tienen hasta aproximadamente 20 átomos de
30 carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo pueden incluir

000042

grupos trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbiloóxido, hidrocarbiloxilato, hidrocarbiloamino, e hidrocarbilsililo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

En las fórmulas anteriores para compuestos heterodinucleares, un grupo enlazante de alqueno es un grupo alqueno que enlaza o conecta las dos porciones de metaloceno. Como se ilustra, el grupo enlazante alqueno se puede unir a las porciones de metaloceno respectivas en un grupo de puenteo o en un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo. Por ejemplo, X^4 y X^{16} pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo enlazante alqueno. De manera similar, los grupos de puenteo A^2 y A^4 pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo enlazante alqueno. Adicionalmente, X^8 y X^{20} pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo de puenteo y el grupo enlazante alqueno.

En un aspecto de la presente invención, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente puede ser hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, o trimetilsililmetilo. En todavía otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo,

000043

octenilo, nonenilo, o decenilo. Cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente es un grupo aromático sustituido o no sustituido, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en otro aspecto de la presente invención.

5 En un aspecto diferente, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} es un átomo de cloro. Cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente puede ser fenilo, naftilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-
10 feniletilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, o ciclohexilfenilo en otros aspectos de esta invención. Todavía, en otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente es metilo, fenilo, bencilo, o un haluro. Además, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} ,
15 X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} independientemente puede ser metilo, fenilo, bencilo, o un átomo de cloro en otro aspecto de la presente invención.

En las fórmulas anteriores, cada X^3 y X^{15} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o
20 fluorenilo sustituido o no sustituido, mientras que cada X^4 y X^{16} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido. En algunos aspectos de esta invención, cada X^3 y X^{15} independientemente es un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido. En otros aspectos, cada X^4 y X^{16}
25 independientemente es un grupo ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido.

Cada X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, y son necesariamente sustituidos con un grupo de puenteo, como se
30 indica en las fórmulas anteriores. Por ejemplo, cada X^7 y X^{19}

000044

puede ser un grupo fluorenilo sustituido, mientras que en ciertos aspectos de esta invención, al menos uno de X^{11} y X^{12} y al menos uno de X^{23} y X^{24} es un grupo fluorenilo sustituido.

De manera similar, cada X^8 y X^{20} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, y son necesariamente sustituidos con un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alqueno, como se indica en las fórmulas anteriores. De conformidad con un aspecto de la presente invención, cada X^8 y X^{20} es un grupo ciclopentadienilo sustituido.

Cada A^1 y A^3 independientemente puede ser un grupo de puenteo sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo. Cada A^2 y A^4 independientemente puede ser un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono. En un aspecto de esta invención, cada A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 independientemente es un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, o estaño; o alternativamente, un átomo de puenteo de carbono. Todavía, en otro aspecto, cada A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 independientemente es una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, una cadena de puenteo de dos carbonos que conecta las porciones tipo ciclopentadienilo respectivas.

Cualquiera de los sustituyentes en X^3 , X^4 , X^7 , X^8 , X^{11} , X^{12} , X^{15} , X^{16} , X^{19} , X^{20} , X^{23} , y X^{24} (diferente de un grupo de puenteo y/or un grupo enlazante de alqueno, como lo requiera el contexto) independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo

000045

alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido. Se incluye hidrógeno, por lo tanto la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, pero no limitado a, 5 tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos, y octahidrofluorenilos. Los alquilos ejemplares que pueden ser sustituyentes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, o decilo, y similares. De manera similar, los alquenilos ejemplares que pueden ser 10 sustituyentes incluyen etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Excluyendo cualquiera de los grupos de enlace de alquenilo o de puenteo, como lo requiera el contexto, cada sustituyente en X^3 , X^4 , X^7 , X^8 , X^{11} , X^{12} , X^{15} , X^{16} , X^{19} , X^{20} , X^{23} , y X^{24} independientemente 15 puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, en un aspecto de esta invención.

Cualquiera de los sustituyentes en A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 (diferente de un grupo enlazante de alquenilo, como lo requiera 20 el contexto) independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. En un aspecto, por ejemplo, tales sustituyentes independientemente pueden ser un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, 25 propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo, naftilo, tolilo, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, o ciclohexilfenilo, o un átomo de hidrógeno. Excluyendo cualquier grupo enlazante alquenilo, como lo requiera el contexto, cada sustituyente en A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 independientemente puede ser un átomo de hidrógeno, 30 grupo metilo, grupo fenilo, grupo naftilo, o grupo

000046

ciclohexilfenilo, en otros aspectos de esta invención.

En las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB), se describen los grupos alifático, aromático, o cíclico sustituidos, y combinaciones de los mismos, así como también grupos alquilo o alquenilo sustituidos. Estos grupos y otros descritos en la presente (por ejemplo, hidrocarbilo) se propone que incluyan análogos sustituidos con sustituciones en cualquier posición en estos grupos que son conforme a las reglas normales de valencia química. Por consiguiente, se contemplan los grupos sustituidos con uno o más de un sustituyente.

Tales 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, cualquiera de los cuales tiene desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición catalizadora. Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos.

Los ejemplos de sustituyentes haluro, en cada ocurrencia, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

En cada ocurrencia, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-\text{OR}^{\text{B}}$), $-\text{OSiR}^{\text{B}}_3$, $-\text{OPR}^{\text{B}}_2$, $-\text{OAlR}^{\text{B}}_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{B} en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo

000047

sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-\text{OR}^{\text{B}}$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

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

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

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

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

de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituido
 5 con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(NR^B)H$, $-C(NR^B)R^B$, $-C(NR^B)OR^B$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o
 10 aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

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

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

En cada ocurrencia, los grupos estaño son grupos que
 25 contienen estaño, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos estanilo tales como grupos alquilestanilo, grupos arilestanilo, grupos arilalquilestanilo, grupos estanoxi (o "estaniloxi"), y similares, los cuales en cada ocurrencia tienen desde 1 a 20 átomos de carbono. Por consiguiente, los grupos
 30 estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estanoxi. 000049

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

En cada ocurrencia, los grupos boro son grupos que contienen boro, los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-BR^B_2$, $-BX_2$, $-BR^BX$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde
10 R^B en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-AlR^B$, $-AlX_2$, $-AlR^BX$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como
15 hidruro, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde R^B en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos inorgánicos que se pueden usar como sustituyentes, en cada ocurrencia incluyen, pero no se limitan a, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-AsX_2$, $-PX_2$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, amida, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde cualquier grupo
20 alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos organometálicos que se pueden usar como sustituyentes, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se
30 limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos

000050

organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos organo-metal de transición, y similares, que tienen desde 1 a 20 átomos de carbono.

5 Los compuestos dinucleares de la presente invención son heteronucleares, debido a que cada porción de metaloceno enlazada por el grupo enlazante alquénilo es diferente, y puede contener ya sea el mismo o diferente centro metálico. Por consiguiente, cada M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 independientemente es Zr, Hf, o Ti en
10 la presente invención. Frecuentemente, el metal es ya sea Zr o Hf. En las fórmulas anteriores, cada E independientemente es carbono o silicio. Cada E puede ser carbono en algunos aspectos de esta invención.

Cada R^x , R^y , y R^z en el grupo enlazante alquénilo
15 independientemente es un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. En un aspecto de la presente invención, cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un grupo alifático sustituido o no sustituido que tiene desde 1 a 20
20 átomos de carbono. Por ejemplo, cada R^x , R^y , y R^z independientemente puede ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, o trimetilsililmetilo. En otro aspecto, cada R^x , R^y , y R^z es un átomo de hidrógeno. Cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un
25 grupo aromático sustituido o no sustituido, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en todavía otro aspecto de la presente invención.

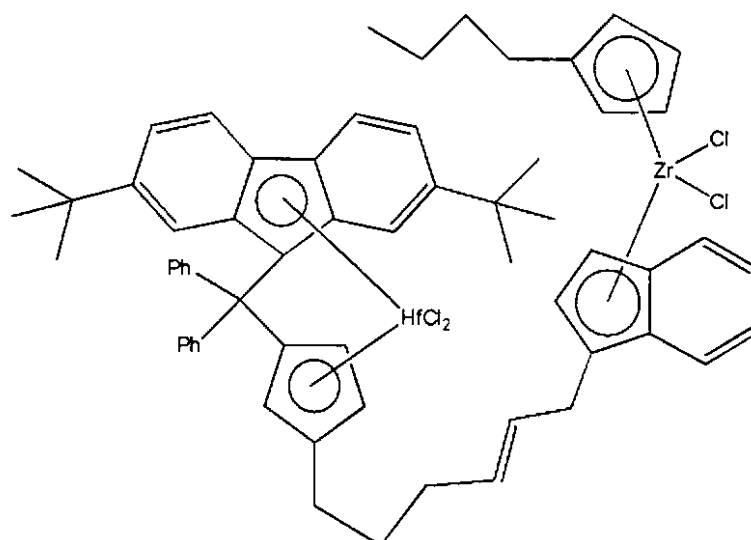
Cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fenilo, naftilo, tolilo,
30 bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, o ciclohexilfenilo.

átomo de hidrógeno, en otros aspectos de esta invención. Además, cada R^x , R^y , y R^z independientemente puede ser metilo, fenilo, bencilo, o un átomo de hidrógeno en otro aspecto de la presente invención.

5 El número entero en las fórmulas anteriores determina la longitud del grupo enlazante alquenilo y cada n independientemente varía desde 0 a 12, inclusive. En un aspecto de esta invención, cada n independientemente es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6. En un aspecto diferente de la presente invención,
10 cada n independientemente es 1, 2, 3, o 4.

Un ejemplo de un compuesto heterodinuclear de conformidad con la presente invención es el siguiente compuesto, el cual se abrevia "DMET-1" en toda esta descripción:

15

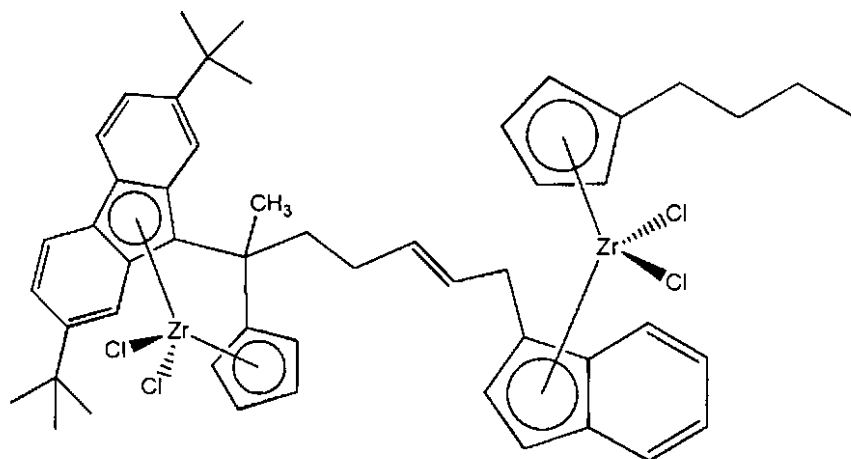


20

Los Solicitantes han usado la abreviatura Ph para
25 fenilo. Otro ejemplo ilustrativo y no limitante de un compuesto heterodinuclear de la presente invención incluye el siguiente compuesto, el cual se abrevia "DMET-2" en toda esta descripción:

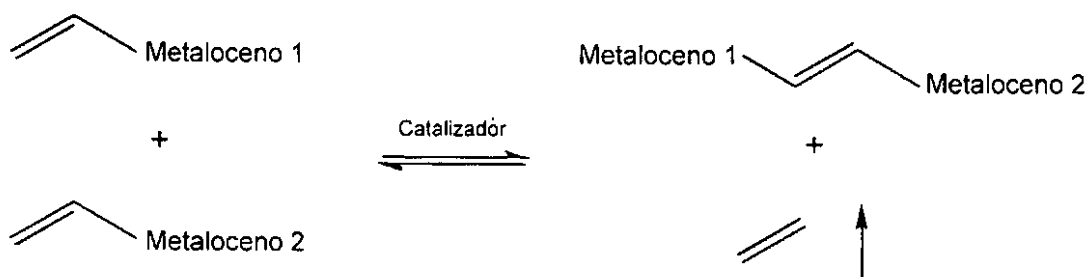
000052

5



10 También se proporcionan los métodos para producir un compuesto dinuclear de la presente invención. Tal método para sintetizar un compuesto metaloceno dinuclear se ilustra en el esquema de reacción general proporcionado posteriormente:

15



20 Un compuesto metaloceno que tiene un sustituyente alqueniilo se enlaza a otro compuesto metaloceno que tiene un sustituyente alqueniilo vía la reacción de metátesis de olefina en la presencia de un catalizador adecuado. Generalmente, cada sustituyente alqueniilo puede ser de cualquier longitud, y puede ser, por ejemplo, un sustituyente en un grupo de puenteo o un sustituyente en un grupo tipo ciclopentadieniilo (por ejemplo, ciclopentadieniilo, indenilo, fluoreniilo). En el producto de reacción, las porciones de metaloceno se conectan por un grupo enlazante de alqueniilo. El gas etileno u otras olefinas (por ejemplo, propileno) se pueden producir en esta reacción.

30 Varios catalizadores a base de metal se pueden emplear

000053

en una reacción de metátesis de olefina. Los metales frecuentemente usados incluyen rutenio, tungsteno, molibdeno, y níquel. En los ejemplos que siguen, se empleó un Catlizador de Metátesis de la Generación de Grubbs basado en rutenio, pero esta
5 invención no se limita a cualquier catalizador de metátesis particular.

Las reacciones de metátesis se pueden conducir en la presencia de un solvente tal como, por ejemplo, solventes de éster alifático, aromático, o saturado. Los solventes adecuados
10 útiles en la producción de compuestos metalloceno heterodinucleares incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, heptano, isobutano, cloruro de metileno, y similares. La selección del solvente puede depender de muchos factores, por ejemplo, la temperatura de reacción deseada y la solubilidad ya
15 sea de los reactivos metalloceno o el metalloceno heterodinuclear en el solvente particular.

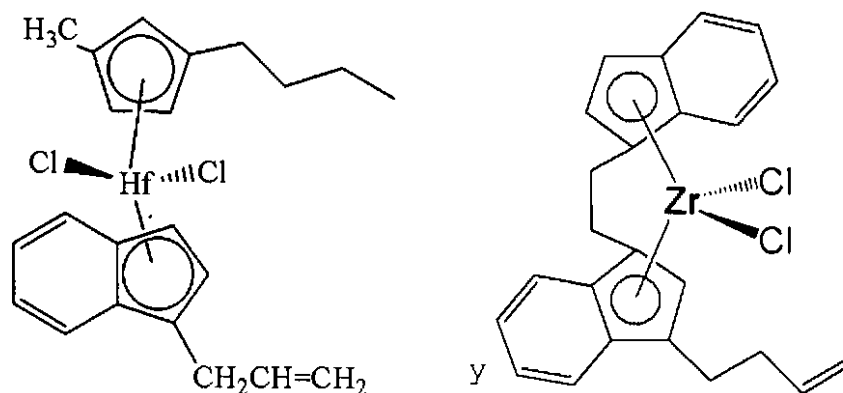
Las temperaturas de la reacción de metátesis de olefina adecuadas para producir compuestos metalloceno heterodinucleares de la presente invención están generalmente en un intervalo desde
20 aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C . Por ejemplo, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C . La temperatura de reacción seleccionada frecuentemente es un compromiso entre muchas variables, tal como el solvente empleado, presión de
25 reacción, tiempo de reacción, cantidad y tipo de catalizador, rendimiento y selectividad del producto, y relación de isómero, si se desea. Además, el equilibrio de la reacción de metátesis se puede impulsar hacia el producto de metalloceno heterodinuclear si el gas etileno se remueve o ventea del sistema de reacción.

30 Generalmente, no hay limitación en la selección de los

000054

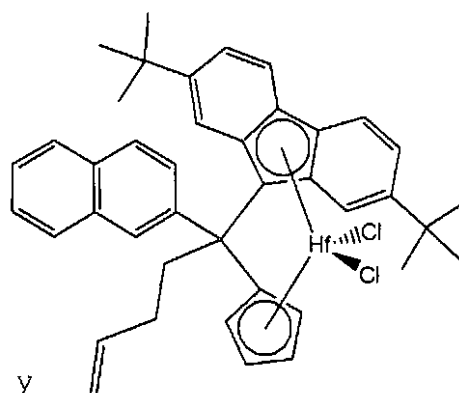
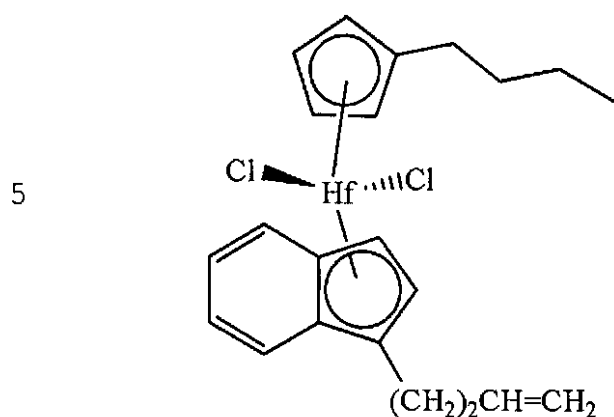
compuestos metalloceno que se pueden usar para formar los compuestos heterodinucleares de la presente invención, diferente de la presencia de un sustituyente alqueniilo en un grupo de puenteo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, y/o un grupo fluorenilo. Los ejemplos de compuestos metalloceno que se pueden usar para producir compuestos heterodinucleares de la presente invención vía el esquema de reacción de metátesis de olefina anterior incluyen, pero no se limitan a, aquellos descritos en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Nos. 11/965,848, 11/965,982, y 11/966,081, presentadas el 28 de Diciembre de 2007, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metalloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (A) es la reacción de:

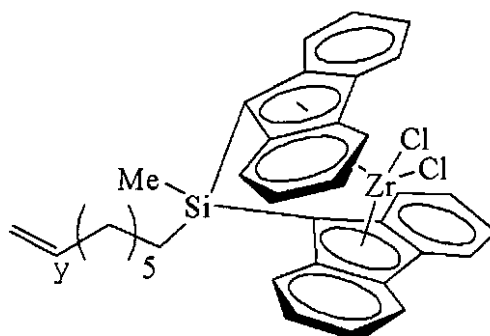
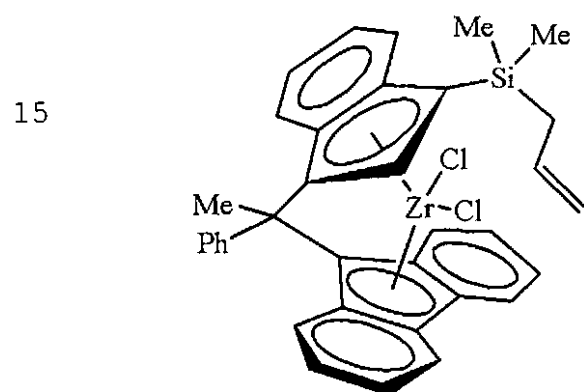


Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metalloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (B) es la reacción de:

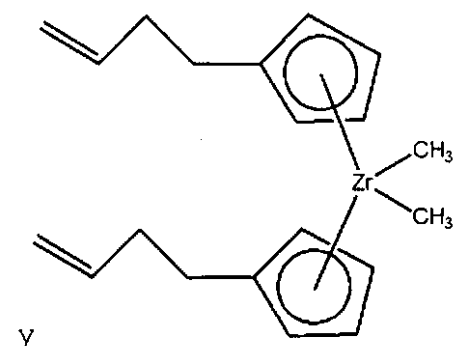
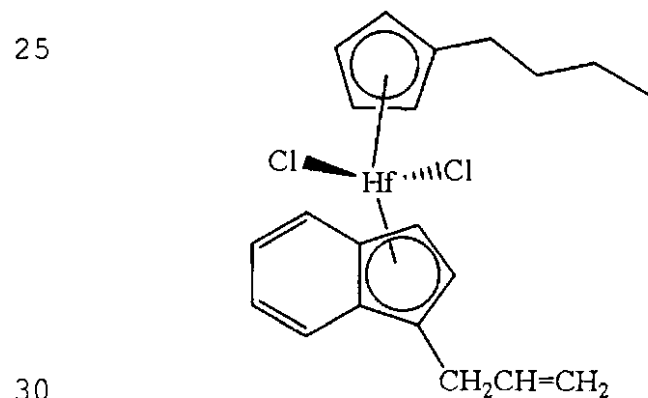
000055



10 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (C) es la reacción de:

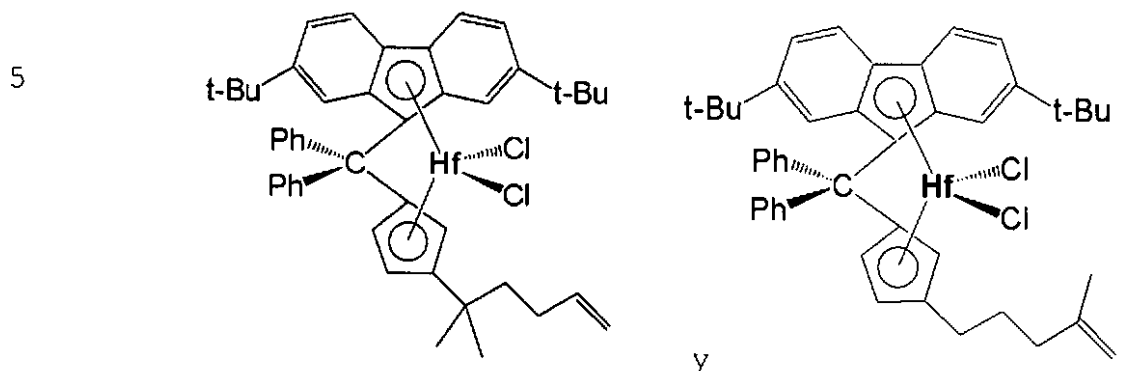


20 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (IA)=(IB) es la reacción de:

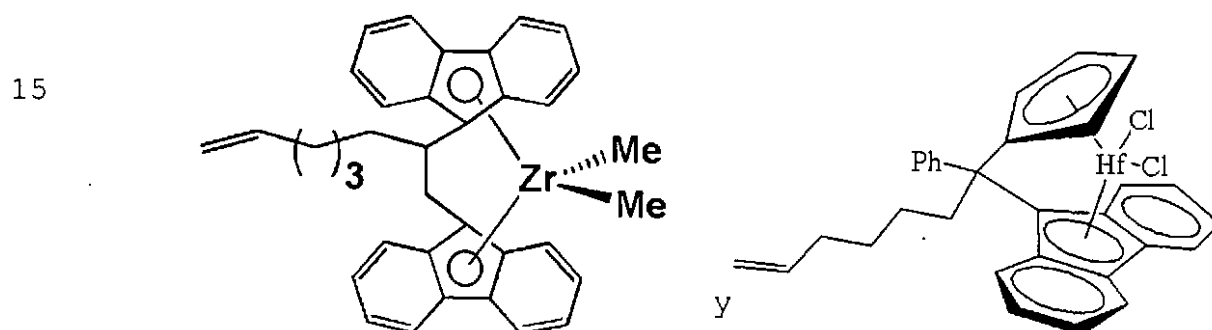


000056

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metalloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (IIA)=(IIB) es la reacción de:



10 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de dos compuestos metalloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de la fórmula (IIIA)=(IIIB) es la reacción de:



20 Los Solicitantes han usado las abreviaturas Ph para fenilo, Me para metilo, y t-Bu para terc-butilo. Los compuestos metalloceno puenteados y no puenteados adicionales se pueden usar para producir compuestos heterodinucleares de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no

25 se limita a las especies de metalloceno de partida proporcionadas anteriormente, ni se limita a aquellas descritas en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Nos. 11/965,848, 11/965,982, y 11/966,081, las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

COMPOSICIÓN CATALIZADORA

La presente invención también se refiere a composiciones catalizadoras que emplean compuestos metalloceno heterodinucleares. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora la cual comprende un producto de contacto de un compuesto metalloceno dinuclear y un soporte activador. Esta composición catalizadora adicionalmente puede comprender un compuesto organoaluminio. Estas composiciones catalizadoras se pueden utilizar para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros, y similares - para una variedad de aplicaciones de uso final. El compuesto metalloceno dinuclear en estas composiciones catalizadoras puede tener cualquiera de las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB) discutidas anteriormente.

De conformidad con este y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones catalizadoras descritas en la presente pueden contener más de un compuesto metalloceno dinuclear y/o más de un soporte activador. Adicionalmente, también se contempla más de un compuesto organoaluminio. Además, uno o más compuestos metalloceno se pueden emplear en la composición catalizadora, además del compuesto (compuestos) metalloceno dinuclear.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora la cual comprende un producto de contacto de un compuesto metalloceno dinuclear, un soporte activador, y un compuesto organoaluminio, en donde su composición catalizadora está sustancialmente libre de compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos de ionización. En este aspecto, la composición catalizadora tiene actividad catalizadora, a ser discutida posteriormente, en la

000058

ausencia de estos co-catalizadores adicionales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos co-catalizadores. Por ejemplo, una composición catalizadora que comprende un compuesto metalloceno dinuclear y un soporte activador, adicionalmente puede comprender un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero no se limitan a, compuestos aluminoxano, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Más de un co-catalizador puede estar presente en la composición catalizadora.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalizadora la cual no requiere un soporte activador. Tal composición catalizadora comprende el producto de contacto de un compuesto metalloceno dinuclear y un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o combinaciones de los mismos. En este aspecto, el compuesto metalloceno dinuclear tiene la fórmula (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB).

SOPORTE ACTIVADOR

La presente invención abarca varias composiciones catalizadoras que contienen un activador, el cual puede ser un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado. Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato no en capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato no en

000059

capas, o cualquier combinación de los mismos. Generalmente el soporte activador contiene grupos ácido de Brønsted o Lewis.

Generalmente, los óxidos sólidos químicamente tratados exhiben acidez mejorada en comparación con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido químicamente tratado también funciona como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido sólido químicamente tratado activa el metaloceno dinuclear en la ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición catalizadora. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora como un todo, en comparación con una composición catalizadora que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, aún en la ausencia de un compuesto organoaluminio, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, y similares.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones. Mientras que no se pretende que esté sujeto 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. Por consiguiente, el soporte activador exhibe ya sea acidez de Lewis o Brønsted que típicamente es más grande que la concentración de ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un número más grande de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxido sólido no tratados y químicamente tratados es comparando las actividades de

000060

polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas ácidas.

Los óxidos sólidos químicamente tratados de esta invención se forman generalmente de un óxido sólido inorgánico que exhibe comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido es químicamente tratado con un componente de extracción de electrones, 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 químicamente tratado tiene un volumen de poro más grande que aproximadamente 0.1 cc/g. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro más grande que aproximadamente 0.5 cc/g. De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro más grande que aproximadamente 1.0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g.

En todavía otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o comprender oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed.,

000061

John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionado de

5 Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn, y Zr.

Los ejemplos adecuados de compuestos o materiales de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido químicamente tratado incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 ,

10 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 mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio,

15 heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tal como alúmina, compuesto de "óxido mezclado" de los

20 mismos tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas del mismo. Los compuestos de óxido mezclado tal como sílice-alúmina pueden ser de fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mezclados que se pueden usar en el

25 soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, y similares.

El componente de extracción de electrones usado para

30 tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que

000062

incrementa la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento (como se compara con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión de extracción de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente de
5 extracción de electrones es un anión de extracción de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor de este anión. Los ejemplos de aniones de extracción de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato,
10 fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuente para estos aniones de
15 extracción de electrones también se pueden emplear en la presente invención. Se contempla que el anión de extracción de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta invención.

20 Por consiguiente, por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado usado en las composiciones catalizadoras de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina
25 bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, y similares, o combinaciones de los mismos.

Cuando el componente de extracción de electrones
30 comprende una sal de un anión de extracción de electrones, el ion

000063

contrario o catión de la sal se puede seleccionar de cualquier catión que permite que la sal se invierta o descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la adecuación 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 falta de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento de iones entre el catión y anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión de extracción de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Además, las combinaciones de uno o más diferentes aniones de extracción de electrones, en proporciones variadas, se pueden usar para adaptar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes de extracción de electrones se pueden poner en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez de óxido sólido químicamente tratado deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta invención está empleando dos o más compuestos de fuente de anión de extracción de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Por consiguiente, un ejemplo de tal proceso por el cual un óxido sólido químicamente tratado se prepara es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto de fuente de anión 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 fuente de anión de extracción de electrones

000064

para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla luego se calcina para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, los primer y segundo compuestos de fuente de anión de extracción de electrones pueden ser ya sea los mismos o diferentes compuestos.

5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente de extracción de electrones, y
10 opcionalmente se trata con una fuente metálica, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o
15 combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que contienen un metal o ión metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con zinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con zinc, sílice-alúmina clorada impregnada con zinc,
20 sílice-alúmina fluorada impregnada con zinc, alúmina sulfatada impregnada con zinc, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con zinc y luego fluorada, y similares, o
25 cualquier combinación de los mismos.

Se puede usar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene sal, puede incluir, pero no se
30 limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un

000065

compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se agrega a o impregna en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado en la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido
5 adicionalmente puede comprender un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc frecuentemente se usa para impregnar el óxido sólido debido a que puede proporcionar actividad de catalizador
10 mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión de extracción de electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla
15 contactada de compuesto sólido, anión de extracción de electrones, y el ion metálico típicamente se calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión de extracción de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y calcinan
20 simultáneamente.

Se usan varios procesos para formar el óxido sólido químicamente tratado útil en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de
25 anión de extracción de electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de hacer contacto con la fuente de anión de extracción de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina ya sea durante o después que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión de extracción
30 de electrones. El óxido sólido se puede calcinar o no calcinar.

000066

Se han reportado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, y 6,750,302, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

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

El método por el cual el óxido se pone en contacto con el componente de extracción de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión de extracción de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Por consiguiente, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión de extracción de electrones, y ion metálico opcional, se calcina.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido químicamente tratado) por consiguiente se puede producir

000067

por un proceso que comprende:

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) de fuente de anión de extracción de electrones para formar una primera mezcla; y

5 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 químicamente tratado) se produce por un proceso que comprende:

10 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto de fuente de anión de extracción de electrones para formar una primera mezcla;

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

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

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

20 De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado se produce o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto de fuente de anión de extracción de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después del contacto
25 de la fuente de anión de extracción de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de compuestos aluminosilicatos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos de ionización.

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se conduce en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera
30 ambiental seca, a una temperatura desde aproximadamente 200°C a

000068

aproximadamente 900°C, y por un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede conducir a una temperatura desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede conducir por aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o por aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Por consiguiente, por ejemplo, la calcinación se puede realizar por aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura desde aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Cualquier atmósfera ambiental adecuada se puede emplear durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se conduce en una atmósfera de oxidación, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera de reducción, 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 ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (llamado un "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (llamado un "agente de cloración") una fuente de ion fluoruro (llamado un "agente de fluoración"), o una combinación de las mismas, y calcinar 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

000069

fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada
 5 con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico,
 10 una arcilla pilarizada, tal como una montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores se
 15 puede tratar con un ion metálico.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ion fluoruro se
 20 puede agregar al óxido formando una pasta aguada del óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero no limitado a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes de fluoración adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido
 25 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), ácido hexafluorotitánico (H_2TiF_6), ácido anmonio hexafluorotitánico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido
 30 hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), análogos de los mismos, y

000070

combinaciones de los mismos. Por ejemplo el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 se puede usar como el agente de fluoración, debido a su fácil uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de hacer contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes de fluoración previamente descritos, se pueden usar los agentes de fluoración orgánicos volátiles. Los ejemplos de 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 fluoro por si solo también se puede usar con el óxido sólido si es fluorado mientras se calcina. El tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-) también se pueden emplear. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es evaporar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado 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 se puede agregar al óxido formando una pasta aguada del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con una agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de

000071

cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y completamente haga contacto con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloruro por si solo también se puede usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente de cloración es evaporar un agente de cloración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido generalmente es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. De acuerdo con todavía otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Una vez impregnado con el haluro, el óxido halurado se puede secar por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es

000072

posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada típicamente tiene un volumen de poro más grande que
5 aproximadamente 0.5 cc/g. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es más grande que aproximadamente 0.8 cc/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención más grande que aproximadamente 1.0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente tiene un área de
10 superficie más grande que aproximadamente 100 m²/g. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área de superficie es más grande que aproximadamente 250 m²/g. Todavía, en otro aspecto, el área de superficie es más grande que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención
15 típicamente tiene un contenido de alúmina desde aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o desde aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto,
20 los compuestos de sílice-alúmina de alto contenido de alúmina se pueden emplear, en los cuales el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente varía desde aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o desde aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, de alúmina en peso. De
25 acuerdo con todavía otro aspecto 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

000073

la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ion metálico de modo que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado
5 comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por 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 generalmente se realiza formando una pasta aguada de la alúmina en un solvente
10 adecuado, tal como alcohol o agua, en el cual la concentración deseada del agente de sulfatación se ha agregado. Los solventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

15 De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es desde aproximadamente
20 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a
25 aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida
30 por evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y

000074

similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador usado en la preparación de las composiciones catalizadoras de esta invención comprende un soporte activador de ion intercambiable, incluyendo pero no limitado a compuestos o minerales silicato y aluminosilicato, ya sea con estructuras en capas o no en capas, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos en capas de ion intercambiable tales como arcillas pilarizadas se usan como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de ion intercambiable, opcionalmente se puede tratar con al menos un anión de extracción de electrones tales como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente el soporte activador de ion intercambiable 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 mineral arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas de ion intercambiable tales como arcillas pilarizadas. Aunque el término "soporte" se usa, no se destina a ser entendido como un componente inerte de la composición catalizadora, sino más bien será considerado una parte activa de la composición catalizadora, debido a su asociación íntima con el componente metaloceno.

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 varios iones por humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente,

000075

el soporte activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han sometido a intercambio iónico con cationes grandes, incluyendo cationes de complejo metálico altamente cargado, polinuclear. Sin embargo, los soportes
5 activadores de material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que se han sometido a intercambio iónico con sales simples, incluyendo, pero no limitado a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligando tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para referirse a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio iónico con cationes de complejo metálico altamente cargado, típicamente polinuclear. Los
15 ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin los cuales pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Por consiguiente, el término pilarización se refiere a una simple reacción de intercambio en la cual los cationes intercambiables de un
20 material de arcilla se reemplazan con iones altamente cargados grandes, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos luego se inmovilizan dentro de las capas internas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten a "pilares" de óxido metálico, soportando efectivamente las capas de arcilla como estructuras
25 tipo columna. Por consiguiente, una vez que la arcilla se seca y calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de rejilla expandida se mantiene y la porosidad se mejora. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función del material de pilarización y el
30 material de arcilla progenitor usado. Los ejemplos de arcillas de

000076

pilarización y pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente de Estados Unidos No. 4,452,910; Patente de Estados Unidos No. 5,376,611; y Patente de Estados Unidos No. 4,060,480; las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilarizada que puede mejorar la polimerización de las olefinas en la composición catalizadora de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a, alofanos; smectitas, tanto dioctahédrica (Al) como tri-octahédrica (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; halloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mezclada; las arcillas fibrosas incluyendo pero no limitado a sepiolitas, atapulgitas, y paligorsquitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de bentonita es montmorillonita.

La arcilla pilarizada se puede pre-tratar si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada es pre-tratada por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, desde aproximadamente 3 horas, antes que se agregue al reactor de polimerización. Aunque un pre-tratamiento ejemplar se describe en la presente, se deberá entender que el

000077

pre-calentamiento se puede realizar a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales se abarcan por esta invención.

5 El soporte activador usado para preparar las composiciones catalizadoras de la presente invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánico, incluyendo, pero no limitado a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los
10 materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos metalloceno dinucleares se pueden precontactar con un monómero de olefina y un compuesto organoaluminio por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la
20 mezcla precontactada de los compuestos metalloceno, monómero de olefina, y compuesto organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que adicionalmente comprende el soporte activador se llama una mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar permanecer en contacto adicional
25 por un segundo período de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el cual el proceso de polimerización será realizado.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos metalloceno dinucleares se puede precontactar con un monómero de olefina y un soporte
30 activador por un primer período de tiempo antes de poner en

000078

contacto esta mezcla con el compuesto organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada de los compuestos metaloceno, monómero de olefina, y soporte activador se pone en contacto con el compuesto organoaluminio, la composición que adicionalmente comprende el organoaluminio se llama una mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar permanecer en contacto adicional por un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

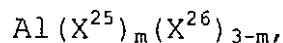
10 COMPUESTOS ORGANOALUMINIO

En un aspecto, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden comprender compuestos organoaluminio. Tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde R^C es un grupo alifático que tiene desde 2 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^C puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

Otros compuestos organoaluminio los cuales se pueden usar en las composiciones catalizadoras descritas en la presente pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde X^{25} es un hidrocarbilo; X^{26} es un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y m es desde 1 a 3, inclusive. El hidrocarbilo se usa en la presente para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no

000079

sustituídos, ramificados, lineales, y/o sustituídos por heteroátomo de los mismos.

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

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^{26} es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^{26} se selecciona independientemente de fluoruro y cloruro. Todavía, en otro aspecto, X^{26} es cloro.

En la fórmula, $Al(X^{25})_m(X^{26})_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no se restringe para ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluros u otros compuestos de agrupamiento de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos organoaluminio adecuados para uso de conformidad con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos trialquilaluminio, compuestos haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de

000080

dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método para precontactar un compuesto metaloceno dinuclear con un compuesto organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición catalizadora. Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto organoaluminio se agrega a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto organoaluminio se agrega a la mezcla precontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto organoaluminio completo se puede usar para preparar la composición catalizadora ya sea en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes de catalizador se ponen en contacto en una etapa única.

Además, más de un compuesto organoaluminio se puede usar ya sea en la etapa de precontacto o post contacto. Cuando un compuesto organoaluminio se agrega en etapas múltiples, las cantidades de compuesto organoaluminio descritas en la presente incluyen la cantidad total de compuesto organoaluminio usado en ambas mezclas precontactada y postcontactada, y cualquier compuesto organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos organoaluminio se describen sin considerar si un compuesto organoaluminio único o más de un compuesto organoaluminio se usa.

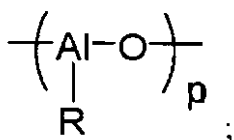
000081

COMPUESTOS ALUMINOXANO

La presente invención adicionalmente proporciona una composición catalizadora la cual puede comprende un compuesto
 5 aluminoxano. Como se usa en la presente, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas, o especies discretas de aluminoxano, sin considerar cómo se preparan, forman o proporcionan de otra manera tales aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalizadora que comprende un
 10 compuesto aluminoxano en la cual el aluminoxano se proporciona como el poli(óxido de hidrocarbílaluminio), o en la cual el aluminoxano se proporciona como la combinación de un compuesto alquil aluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos también son referidos como poli(óxido de
 15 hidrocarbíl aluminio) u organoaluminoxanos.

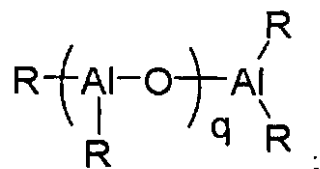
Los otros componentes de catalizador típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un solvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier solvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, intermediarios, y
 20 productos de la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera se colecta por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición catalizadora se introduce en el reactor de polimerización sin que sea aislada.

25 El compuesto aluminoxano de esta invención puede ser un compuesto aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de jaula, o mezclas de todas la tres. Los compuestos aluminoxano cíclico que tienen la fórmula:



000082

en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y p es un número entero desde 3 a 20, se abarcan por esta invención. La porción AlRO mostrada aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Por consiguiente, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y q es un número entero desde 1 a 50, también se abarcan por esta invención.

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

Por consiguiente, los aluminoxanos los cuales se pueden emplear en las composiciones catalizadoras de la presente invención se representan generalmente por las fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R típicamente es un alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Los ejemplos de compuestos aluminoxano que se pueden usar de conformidad con la presente invención incluyen, pero no se

000083

limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminoxano, etilaluminoxano, e iso-butilaluminoxano son preparados a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces son referidos como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como aquel descrito en la Patente de Estados Unidos No. 4,794,096, incorporada en la presente para referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $((R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra única de aluminoxano, y tales combinaciones de organoaluminoxanos se contemplan en la presente.

En la preparación de una composición catalizadora que contiene un aluminoxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) a los moles totales del compuesto (o compuestos, incluyendo compuestos metaloceno) metaloceno dinuclear en la composición generalmente está entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100,000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,000:1. Opcionalmente, el

000084

aluminóxano se puede agregar a una zona de polimerización en intervalos desde aproximadamente 0.01 mg/L a aproximadamente 1000 mg/L, desde aproximadamente 0.1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o desde aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

5 Los organoaluminóxanos se pueden preparar por varios procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 3,242,099 y 4,808,561, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad. Por
10 ejemplo, el agua en un solvente orgánico inerte se puede hacer reaccionar con un compuesto alquil aluminio, tal como $(R^C)_3Al$, para formar el compuesto organoaluminóxano deseado. Mientras que no se pretende que esté sujeto a esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies
15 de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se preparan haciendo reaccionar un compuesto alquil aluminio, tal como $(R^C)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

20

COMPUESTOS ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora que comprende compuestos organoboro u organoborato. Tales compuestos incluyen
25 compuesto boro neutros, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos fluoroorgano boro y compuestos fluoroorgano borato.

Cualquier compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato se puede utilizar con la presente invención. Los ejemplos
30 de compuestos fluoroorgano borato que se pueden usar en la

000085

presente invención incluyen, pero no se limitan a, aril boratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de litio, 5 tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos fluoroorgano boro que se pueden usar como co-catalizadores en la presente invención incluyen, pero no se 10 limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende que esté sujeto a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que 15 forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos o metalloceno, como se describe en la Patente de Estados Unidos 5,919,983, la descripción de la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos diboro, o 20 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, el contenido de la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

25 Generalmente, se puede usar cualquier cantidad de compuesto organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) organoboro u organoborato a los moles totales de compuesto (o compuestos, incluyendo compuestos metalloceno) 30 metalloceno dinuclear en la composición catalizadora está en un

000086

intervalo desde aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usado es desde aproximadamente 0.5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto boro/borato por mol de compuesto o compuestos metaloceno (metaloceno dinuclear o cualquier otro metaloceno, si es aplicable). De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es desde aproximadamente 0.8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto boro/borato por mol de compuesto(s) metaloceno.

COMPUESTOS IÓNICOS DE IONIZACIÓN

La presente invención adicionalmente proporciona una composición catalizadora que comprende un compuesto iónico de ionización. Un compuesto iónico de ionización es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Mientras que se pretende que esté sujeto a la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización es capaz de reaccionar con un compuesto metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos catiónicos, o compuestos metaloceno catiónico incipiente. De nuevo, mientras que no se pretende que esté sujeto a la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede funcionar como un compuesto de ionización extrayendo completamente o parcialmente un ligando iónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico de ionización es un activador sin considerar si ioniza el metaloceno dinuclear, extrae un ligando en una manera para formar un par de iones, debilita el enlace de metal-ligando en el metaloceno dinuclear, simplemente coordina a un ligando, o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

000087

Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización active los compuestos metalloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico de ionización puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora como un todo, en comparación con una composición catalizadora que no contiene un compuesto iónico de ionización.

Los ejemplos de compuestos iónicos de ionización incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil) amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)-borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio,

000088

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de
 litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-
 tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de
 5 litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio,
 tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de
 sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de
 sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato
 10 de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis-
 (pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio,
 tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de
 potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato
 15 de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de
 litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio,
 20 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de
 sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio,
 25 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio,
 tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de
 potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de
 30 potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los

000089

compuestos iónicos de ionización útiles en esta invención no se limitan a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos de ionización se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 5,576,259 y 5,807,938, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

MONÓMEROS DE OLEFINA

Los reactivos no saturados que se pueden emplear con composiciones catalizadoras y procesos de polimerización de esta invención típicamente incluyen compuestos olefina que tienen desde 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble de olefina. Esta invención abarca procesos de homopolimerización usando una olefina única tal como etileno o propileno, así como también copolimerización, terpolimerización, etc., reacciones usando un monómero de olefina con al menos un diferente compuesto de olefina. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes, generalmente contienen una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento mol) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento mol), aunque no es un requerimiento. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno frecuentemente tienen 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, los compuestos no saturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalizadoras 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-1-

000090

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, incluyendo pero no limitado a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar como se describió anteriormente. También se puede emplear el estireno como un monómero en la presente invención.

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

Generalmente, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es desde
25 aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es desde
30 aproximadamente 0.01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de

000091

comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Todavía, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero.

Mientras que no se pretende que esté sujeto a la teoría, donde se usan olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactivos, se cree que una obstrucción estérica puede impedir y/o retardar el proceso de polimerización. Por consiguiente, las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina removidas algo del enlace doble carbono-carbono, no se podría esperar que obstruyan la reacción en la manera que pueden los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactivo es etileno, de modo que las polimerizaciones son ya sea una homopolimerización que involucra solamente etileno, o copolimerizaciones con una diferente olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o no sustituida. Además, las composiciones catalizadoras de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero no limitado a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

PREPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATALIZADORA

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un producto de contacto de

000092

un compuesto metalloceno dinuclear y un soporte activador. Tal composición puede comprender adicionalmente un compuesto organoaluminio. Adicionalmente, esta composición catalizadora puede comprender adicionalmente un co-catalizador opcional, en
5 donde el co-catalizador opcional es un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, se proporciona una composición catalizadora la cual comprende el producto de contacto de un compuesto metalloceno
10 dinuclear y un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

Esta invención adicionalmente abarca los métodos para producir estas composiciones catalizadoras, tal como, por
15 ejemplo, poner en contacto los componentes de catalizador respectivos en cualquier orden o secuencia.

El compuesto metalloceno dinuclear se puede precontactar con un monómero de olefina si se desea, no necesariamente el monómero de olefina a ser polimerizado, y un compuesto
20 organoaluminio por un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos metalloceno, el monómero de olefina, y el compuesto organoaluminio típicamente varía desde un
25 período de tiempo de aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 1 hora. También se emplean los tiempos de precontacto desde aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

30 Alternativamente, el proceso de precontacto se realiza

000093

en múltiples etapas, antes que una etapa única, en las cuales se preparan múltiples mezclas, cada una comprendiendo un diferente conjunto de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente de catalizador formando una segunda mezcla, etcétera.

Múltiples etapas de precontacto se pueden realizar en un recipiente único o en múltiples recipientes. Además, las múltiples etapas de precontacto se pueden realizar en serie (consecutivamente), en paralelo, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes de catalizador se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente de catalizador adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, el cual típicamente se coloca corriente abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes de catalizador se puede dividir y usar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador se alimenta en un primer recipiente de precontacto para el precontacto con al menos otro componente de catalizador, mientras que el resto de este mismo componente de catalizador se alimenta en un segundo recipiente de precontacto para el precontacto con al menos otro componente de catalizador, o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto se puede realizar en cualquier equipo adecuado, tales como tanques, tanques de mezcla agitados, varios dispositivos de mezclado estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

000094

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, metaloceno dinuclear, soporte activador, co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo no saturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la reacción de polimerización está procediendo. Alternativamente, dos o más de estos componentes de catalizador se pueden precontactar en un recipiente antes de entrar a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la cual el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un proceso escalonado o por lote en el cual un lote de producto precontactado se agrega para producir una composición catalizadora. La etapa de precontacto se puede realizar durante un período de tiempo que puede variar desde unos cuantos segundos a muchos días, o más tiempo. En este aspecto, la etapa de precontacto continua generalmente dura desde aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto metaloceno dinuclear, monómero de olefina, y co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) se llama la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada opcionalmente permanece en contacto por un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes del inicio del proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador generalmente varían desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el

000095

tiempo de postcontacto está en un intervalo desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero cuando se compara con la misma
5 composición catalizadora que es preparada sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, ni una etapa de precontacto ni una etapa de poscontacto es requerida.

La mezcla poscontactada se puede calentar a una temperatura y por un periodo de tiempo suficiente para permitir
10 la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de modo que una porción de los componentes de la mezcla precontactada es inmovilizada, adsorbida, o depositada en esta. Donde se emplea calentamiento, la mezcla poscontactada generalmente es calentada a una
15 temperatura de entre aproximadamente 0°F (-17.78°C) a aproximadamente 150°F (65.56°C), o desde aproximadamente 40°F (4.44°C) a aproximadamente 95°F (35°C).

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles del compuesto metalloceno dinuclear a
20 los moles de compuesto organoaluminio en una composición catalizadora generalmente está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10,000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000. Todavía, en otro aspecto, la relación
25 molar de los moles de compuesto metalloceno dinuclear a los moles de compuesto organoaluminio está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de moles totales de compuesto (o compuestos, incluyendo metalloceno adicional o metalloceno
30 dinuclear) metalloceno dinuclear a la cantidad total del compuesto

000096

(o compuestos) organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como la mezcla poscontactada combinadas, si las etapas de precontacto y poscontacto son empleadas.

Cuando una etapa de precontacto es usada, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de metalloceno dinuclear en la mezcla precontactada está típicamente en un intervalo desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100,000:1. Los moles totales de cada componente son usados en esta relación para tener en cuenta los aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de metalloceno y/o metalloceno dinuclear. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1,000:1 en otro aspecto de la invención.

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

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de metalloceno dinuclear a soporte activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Si se emplea más de un metalloceno dinuclear (o compuesto o compuestos metalloceno adicionales) 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 desde aproximadamente 1:5 a aproximadamente

000097

1:100,000, o desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10,000. Todavía, en otro aspecto, la relación en peso del(los) compuesto(s) metalloceno a soporte activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

5 De acuerdo con algunos aspectos de esta invención, los compuestos aluminoxano no son requeridos para formar la composición catalizadora. Por consiguiente, la polimerización procede en la ausencia de aluminoxanos. Por consiguiente, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos
10 organoaluminio y un soporte activador en la ausencia de aluminoxanos. Mientras que no se pretende que esté sujeto a la teoría, se cree que el compuesto organoaluminio probablemente no activa el catalizador metalloceno de la misma manera como un compuesto organoaluminoxano.

15 Adicionalmente, en algunos aspectos, los compuestos organoboro y organoborato no son requeridos para formar una composición catalizadora de esta invención. No obstante, los compuestos aluminoxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, o combinaciones de los mismos se pueden
20 usar en otras composiciones catalizadoras contempladas y abarcadas dentro de la presente invención. Por lo tanto, los compuestos aluminoxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, o combinaciones de los mismos, se pueden emplear con el compuesto metalloceno dinuclear, ya sea en la
25 presencia o en la ausencia de un soporte activador, y ya sea en la presencia o en la ausencia de un compuesto organoaluminio.

Las composiciones catalizadoras de la presente invención generalmente tienen una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., como el contexto lo requiera) por gramo de
30

000098

soporte activador por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$). En otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 200, o mayor que aproximadamente 250 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. En todavía otro aspecto, las composiciones catalizadoras de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 500, mayor que aproximadamente 1000, o mayor que aproximadamente 1500 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Todavía, en otro aspecto, la actividad catalizador a es mayor que aproximadamente 2000 $\text{gP}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Esta actividad es medida bajo condiciones de polimerización de pasta aguada usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión de etileno de aproximadamente 550 psig.

Otros aspectos de la presente invención no requieren un soporte activador. Estas composiciones catalizadoras comprenden un producto de contacto de un compuesto metalloceno dinuclear y un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos. Tales composiciones catalizadoras de la presente invención generalmente tienen actividades catalizadores más grandes que aproximadamente 100 gramos de polietileno por hora por gramo del compuesto aluminóxano, compuesto organoboro u organoborato, compuesto iónico de ionización respectivo o combinación de los mismos. En otro aspecto, la actividad catalizadora es más grande que aproximadamente 250, o más grande que aproximadamente 500 gramos de polietileno por hora por gramo del compuesto aluminóxano, compuesto organoboro u organoborato, compuesto iónico de ionización respectivo o combinación de los mismos. Todavía, en otro aspecto, la actividad catalizadora es más grande que aproximadamente 1000, o más grande que

000099

aproximadamente 2000 gramos de polietileno por hora.

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación del compuesto metalloceno dinuclear, el soporte activador, el compuesto organoaluminio, y el monómero de olefina, se puede precontactar en algunos aspectos de esta invención. Cuando cualquier precontacto ocurre con un monómero de olefina, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a ser polimerizada. Además, cuando una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes de catalizador es empleada por un primer periodo de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en una etapa de poscontacto subsiguiente entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador por un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto metalloceno dinuclear, el compuesto organoaluminio, y 1-hexeno se pueden usar en una etapa de precontacto por un primer periodo de tiempo, y esta mezcla precontactada después se puede contactar con el soporte activador para formar una mezcla poscontactada que sea contactada por un segundo periodo de tiempo previo a iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto metalloceno, el monómero de olefina, el soporte activador, y el compuesto organoaluminio puede ser desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 1 hora, o desde aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla poscontactada opcionalmente se deja permanecer en contacto por un segundo periodo de tiempo, el tiempo de poscontacto, previo a iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, los tiempos de poscontacto entre

000100 .

la mezcla precontactada y cualquier remanente de componentes de catalizador es desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, o desde aproximadamente 0.1 hora a aproximadamente 1 hora.

5

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalizadoras de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Tal
 10 proceso para polimerizar olefinas en la presencia de una composición catalizadora de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde
 15 la composición catalizadora comprende un producto de contacto de un compuesto metalloceno dinuclear y un soporte activador. El compuesto metalloceno dinuclear en las composiciones catalizadoras puede tener cualquiera de las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB) discutidas anteriormente.

20 Frecuentemente, una composición catalizadora de la presente invención, empleada en un proceso de polimerización, adicionalmente comprenderá un compuesto organoaluminio. Los compuestos organoaluminio adecuados incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-
 25 propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

30

000101

Las composiciones catalizadoras de la presente invención están propuestas para cualquier método de polimerización de olefina usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar los monómeros y comonómeros (uno o más de un comonómero) de olefina para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden ser referidos como reactores por lote, de pasta aguada, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubular, o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de pasta aguada pueden comprender circuitos verticales u horizontales. Los reactores de 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 la descarga del producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir recirculación directa parcial o total del monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de 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 al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia haciéndolo posible para transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores

000102

pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores subsiguientes para polimerización
5 continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, incluyendo, pero sin limitarse a, reactores de circuitos múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de circuitos y reactores de fase gaseosa, reactores de alta presión múltiples, o una combinación
10 de alta presión con reactores de fase gaseosa y/o circuito. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de pasta aguada de circuito que comprende circuitos verticales u
15 horizontales. El monómero, diluyente, catalizador, y comonómero pueden ser alimentados continuamente a un reactor de circuito donde ocurre la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la instrucción continua de monómero/comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor
20 de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente de reactor puede ser vaporizada instantáneamente para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Varias tecnologías pueden ser
25 usadas para esta etapa de separación incluyendo pero sin limitarse a, vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en ya sea un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización de pasta aguada típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 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 es incorporada en la presente como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización de pasta aguada incluyen, pero no se limitan a, el monómero que es polimerizado e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados 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 de circuito pueden ocurrir bajo condiciones volumétricas donde no se usa diluyente.

Un ejemplo de polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 5,455,314, la cual se incorpora como referencia en la presente en su totalidad.

De acuerdo con todavía otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través de un lecho fluidizado en la presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Un vapor de recirculación puede ser retirado del lecho fluidizado y recirculado de nuevo en el reactor. De manera simultánea, el producto polimérico puede ser retirado del reactor y se puede adicionar monómero nuevo o fresco para remplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para polimerización de fase gaseosa de etapas múltiples de olefinas, en las cuales las olefinas son

000104

polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización de fase gaseosa independientes mientras que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes de Estados Unidos Nos. 5,352,749, 4,588,790, y 5,436,304, cada una de las cuales es incorporada como referencia en su totalidad en la presente.

De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se adicionan el monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos a otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas por polimerización. El calor y la presión se pueden emplear de manera apropiada para obtener las condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución en donde el monómero/comonómero están conectados con la composición catalizadora por agitación u otros medios adecuados. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede ser llevado en la fase vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en la presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que resultarán en la

000105

formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Los medios adecuados son
5 utilizados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes de
10 catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación del material de alimentación, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de
15 polímeros, fraccionamiento, recirculación, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control del proceso.

Las condiciones que son controladas para la eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades del polímero deseadas incluyen temperatura, presión, y las concentraciones de
20 reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad de catalizador, el peso molecular polimérico, y la distribución de peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de
25 energía de Gibbs Free. Típicamente, esta incluye desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, o desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente está
30 dentro de un intervalo desde aproximadamente 70°C a

000106

aproximadamente 90°C, o desde aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el reactor y tipo de polimerización. La presión para la polimerización de fase líquida en un reactor de circuito es típicamente menor que 1000 psig. La presión para la polimerización de fase gaseosa usualmente está a aproximadamente 200 a 500 psig. La polimerización de presión alta es reactores tubulares o de autoclave generalmente es realizada a aproximadamente 20,000 a 75,000 psig. Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que ocurre a presiones y temperaturas generalmente superiores. La operación antes del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación de hidrógeno al monómero de olefina en el proceso de polimerización es controlada. Esta relación en peso puede variar desde 0 ppm a aproximadamente 10,000 ppm de hidrógeno, basado en el peso del monómero de olefina. Por ejemplo, la relación de reactivo o alimentación de hidrógeno a monómero de olefina se puede controlar a una relación en peso que caiga dentro de un intervalo desde aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 7500 ppm, desde aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o desde aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm.

En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de etileno, independientemente de los comonómeros empleados, generalmente es controlada a una relación en peso dentro de un intervalo desde aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 1000 ppm, pero el

000107

objetivo de relación en peso específico puede depender del índice de fusión (MI) o peso molecular del polímero deseado. Para polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI alrededor de 1 g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno típicamente está en un intervalo desde aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 250 ppm, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 225 ppm, o desde aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 200 ppm.

Todavía, en otro aspecto, el gas de lavado efluente de los reactores de polimerización descrito en la presente generalmente tiene una relación molar de hidrógeno a monómero de olefina menor que aproximadamente 0.01, aunque esta relación puede depender del peso molecular de polímero deseado, MI, etc. En una polimerización de etileno, la relación molar de hidrógeno:etileno típicamente puede ser menor que aproximadamente 0.01, y frecuentemente, menor que aproximadamente 0.005.

La concentración de los reactivos que entran al reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina polimérica y el método para formar este producto al final puede determinar los atributos y propiedades del polímero deseado. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, arrastre, relajación a la tensión, y pruebas de dureza. Las propiedades físicas incluyen medida de densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estéreo regularidad, crecimiento de grietas, ramificación de la cadena larga, y medidas reológicas.

Esta invención también se dirige a los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente. Los artículos de manufactura se pueden formar de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de
5 acuerdo con esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de
10 etileno, sus propiedades se pueden caracterizar por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de poliolefinas. Los artículos de manufactura se pueden formar de, y pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan posteriormente.

15 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de conformidad con esta invención generalmente tienen un índice de fusión desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 g/10 min, o
20 de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 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 metalloceno dinucleares descritos en la presente típicamente cae dentro del intervalo
25 desde aproximadamente 0.88 a aproximadamente 0.97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo desde aproximadamente 0.90 a aproximadamente 0.95 g/cm³. Todavía, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo desde aproximadamente 0.91 a aproximadamente 0.94
30 g/cm³.

000109

Los polímeros de etileno, si son homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etcétera, se pueden formar en varios artículos de manufactura. Los artículos los cuales pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se
5 limitan a, una película agrícola, una pieza automotriz, una botella, un tambor, una fibra o tela, un contenedor o película de envasado de alimentos, un artículo para servicio alimenticio, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor casero, un forro, un producto moldeado, un material o dispositivo médico,
10 una tubería, una lámina o cinta, un juguete, y similares. Se pueden emplear varios procesos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil,
15 termoconformación, y similares. Adicionalmente, los aditivos y modificadores frecuentemente se agregan a estos polímeros para proporcionar procesamiento de polímero benéfico o atributos de producto de uso final.

EJEMPLOS

20 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, los cuales no serán contruidos en alguna manera como limitaciones impuestas al alcance de esta invención. Varios otros aspectos, modalidades, modificaciones, y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en
25 la presente, pueden sugerir por si solos a uno de experiencia ordinaria en el arte sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anexas.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) se obtuvieron en un espectrómetro NMR Varian Mercury Plus 300 que
30 opera a 300 MHz para ^1H NMR (solvente CDCl_3 , referenciado contra

000110

el pico de CHCl_3 residual a 7.24 ppm) y 75 MHz para ^{13}C NMR (solvente CDCl_3 , referenciado contra la línea central de CHCl_3 a 77.00 ppm).

Además de NMR, se utilizó un procedimiento de
5 espectrometría de masas por desorción térmica (espectrometría de
masas de sonda de inserción directa O DIPMS) para caracterizar e
identificar los compuestos metalloceno dinucleares en los
ejemplos. El espectrómetro de masas tuvo las siguientes
capacidades: ionización por impacto de electrones de 70 ev,
10 intervalo de masa de 35 a 1200 amu, accesorio de inserción de
sonda directa con temperatura máxima a al menos 650°C , y software
capaz de integrar los picos amplios típicos de las corridas de la
sonda. El método se desarrolló usando un instrumento
Finnigan™ TSQ 7000™, intervalo de barrido de 35 a 1400 (tiempo de
15 barrido de 1 segundo), puntas de sonda de alambre de estaño
convencional (con bucle en la punta), temperatura de fuente de
 180°C , vacío de distribuidor de 2×10^{-6} , y software Finnigan™
Excalibur™ para la integración del pico y control del
instrumento. Se podrán utilizar otros instrumentos que tienen
20 intervalo de masa y capacidades de sonda comparables.

En el procedimiento DIPMS, la muestra se coloca en la
punta de la sonda usando una micro-jeringa. En la práctica, la
gota más pequeña de muestra la cual se puede transferir a la
sonda usualmente produce los mejores resultados. Después de
25 colocar la muestra en la sonda, se deja reposar por
aproximadamente 5-10 min para permitir la evaporación del volumen
del diluyente/solvente que contiene el compuesto de interés.
Dejando que el diluyente/solvente se evapore antes de insertar la
sonda en el instrumento, entre otras cosas, disminuirá la
30 oportunidad de que la gota caiga fuera de la punta durante el

000111

proceso de inserción. Después de insertar la sonda, los ciclos de adquisición de datos y programa de temperatura comienzan. El programa de temperatura usado fue 50°C (mantenido 1 min), rampa de temperatura de 30°C/min, temperatura final de 650°C (mantenida 5 min). Este programa toma 26 minutos para completarse. El filamento fue encendido 0.5 min en la corrida y se mantuvo hasta la terminación del programa de temperatura. Después de un par de minutos para permitir que la punta de sonda se enfríe, la sonda se removió del instrumento y el ciclo de análisis estuvo completo.

El instrumento Finnigan™ tuvo volúmenes de iones removibles; estos fueron cambiados y limpiados después de cada dos corridas para minimizar la acumulación de residuo en las lentes y otros componentes de la fuente. Los resultados son típicamente producidos como gráficas que muestra la corriente de iones total contra el tiempo.

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

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

La densidad de polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada a compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C por hora, y se acondicionó por aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de conformidad con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Las caracterizaciones reológicas de fusión se determinaron por métodos adecuados. Por ejemplo, las mediciones de cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación (10%) se realizaron en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES

000112

usando geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190°C.

Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de 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. Se utilizó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0.5 g/L como un estabilizador en el TCB. Se utilizó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se realizó por calentamiento a 150°C por 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7.8x300mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el cual el peso molecular se ha determinado.

Las distribuciones de peso molecular y perfiles de ramificación se obtuvieron a través de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son aquellas descritas anteriormente. Sin embargo, el volumen de inyección de muestra fue 500 µL. Las muestras se introdujeron al detector FTIR vía una línea de transferencia caliente y celda de flujo (ventanas de KBr, trayectoria óptica de 1 mm optical path, y volumen de celda de casi 70 µL). Las temperaturas de la línea de transferencia y celda de flujo se mantuvieron a $143 \pm 1^\circ\text{C}$ y $140 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. Un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer (PE 2000) equipado con un detector de telurio de mercurio y cadmio (MCT) de banda ancha se utilizó en estos estudios.

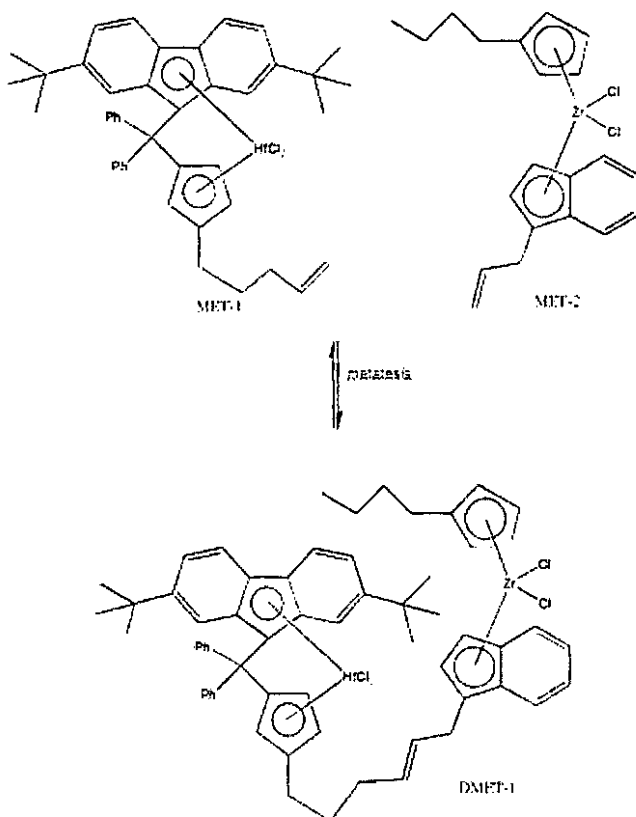
Todos los espectros se adquirieron usando el software Perkin Elmer Timebase. Los espectros de fondo del solvente TCB se obtuvieron antes de cada corrida. Todos los espectros IR se midieron a resolución de 8 cm^{-1} (16 barridos). Los cromatogramas se generaron usando la absorbancia de la media de raíz cuadrada sobre la región espectral $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ (es decir, FTIR sirve como un detector de concentración). Los cálculos de peso molecular se hicieron como se describió previamente usando un estándar de polietileno (PE) de peso molecular amplio [ver Jordens K, Wilques GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB, Polymer 2000;41:7175]. Los espectros de los intervalos de tiempo individuales del cromatograma se analizaron posteriormente para los niveles de ramificación de comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración se tomaron a concentraciones de muestra las cuales exceden mucho la que se necesita para buena señal a ruido (es decir, $> 0.08\text{ mg/mL}$ en el detector).

La alúmina sulfatada se formó por un proceso en donde la alúmina fue tratada químicamente con una fuente de sulfato o bisulfato. Tal fuente de sulfato o bisulfato puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, o bisulfato de amonio. En un procedimiento ejemplar, una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A fue sulfatada por impregnación con una solución acuosa que contiene aproximadamente 15-20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . La alúmina sulfatada se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en aire (gradiente de rampa de $240\text{ }^\circ\text{C/hr}$), con un período de retención de 3 horas a esta temperatura. Después, la alúmina sulfatada se colectó y almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

EJEMPLO 1

Síntesis de DMET-1 usando metátesis de olefina de dicloruro de difenilmetiliden(3-(penten-4-il)ciclopentadienil)(9-2,7-di-terc-butilfluorenil)hafnio con dicloruro de (n-
5 butilciclopentadienil)(1-alilindenil)circonio

DMET-1 es un compuesto heterodinuclear nano-enlazado de la presente invención. Se produjo usando dos diferentes reactivos de metalloceno y, por lo tanto, es un compuesto heteronuclear. El primer reactivo metalloceno usado para producir DMET-1 fue
10 dicloruro de difenilmetiliden(3-(penten-4-il)ciclopentadienil)(9-2,7-di-terc-butilfluorenil)hafnio (abreviado "MET-1"). El segundo reactivo metalloceno usado fue dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil)circonio, o $\{C_5H_4-[(CH_2)_3CH_3](C_9H_6-1-(CH_2CH=CH_2))ZrCl_2$, $C_{21}H_{24}ZrCl_2$ (abreviado "MET-
15 2"). El esquema de reacción para este ejemplo de la invención se ilustra posteriormente (Ph = Fenilo):



000115

Los materiales de partida de metalloceno MET-1 y MET-2 se pueden preparar de conformidad con los métodos adecuados. Las técnicas ilustrativas se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 7,517,939 y 7,226,886, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

Aproximadamente 3.3 g (4 mmol, 824.23 g/mol) de MET-1 y 1.75 g (4 mmol, 438.54 g/mol) de MET-2 se cargaron a un reactor bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. Se agregaron aproximadamente 100 ml de tolueno al reactor, formando una solución café oscuro. La solución resultante se decantó en un reactor que contiene aproximadamente 100 mg de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilidin rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación de Grubbs). Los contenidos de reactor se agitaron por 14 días bajo una atmósfera inerte y el etileno producido se venteó. La mezcla de reacción resultante posteriormente se dejó asentar.

La solución de la mezcla de reacción se decantó de los sólidos asentados y luego se retiró bajo un alto vacío creando un residuo sólido café (producto sólido denotado como fracción de catalizador B). El residuo sólido café se trató con una mezcla que contiene 40 mL de pentano y 4 mL de tolueno. La mezcla resultante se decantó de nuevo y el solvente se colectó (producto sólido denotado como fracción de catalizador A). La fracción soluble se retiró y luego se trató sucesivamente con 40 ml de pentano y 4 ml de tolueno (producto sólido denotado como fracción de catalizador C). El proceso de separación basado en la solubilidad se repitió un total de tres veces. El producto sólido de la fracción B fue aproximadamente 1.033 g de un sólido café, el producto sólido de la fracción A fue aproximadamente 0.812 g

000116

de un sólido amarillo a café claro, y el producto sólido de la fracción C fue aproximadamente 1.286 g de un sólido amarillo. La fracción soluble final se concentró a un sólido amarillo-café (denotado como fracción de catalizador D) que pesa aproximadamente 1.9 g. Estas fracciones de catalizador fueron evaluadas en reacciones de polimerización, ver Ejemplos 3-16.

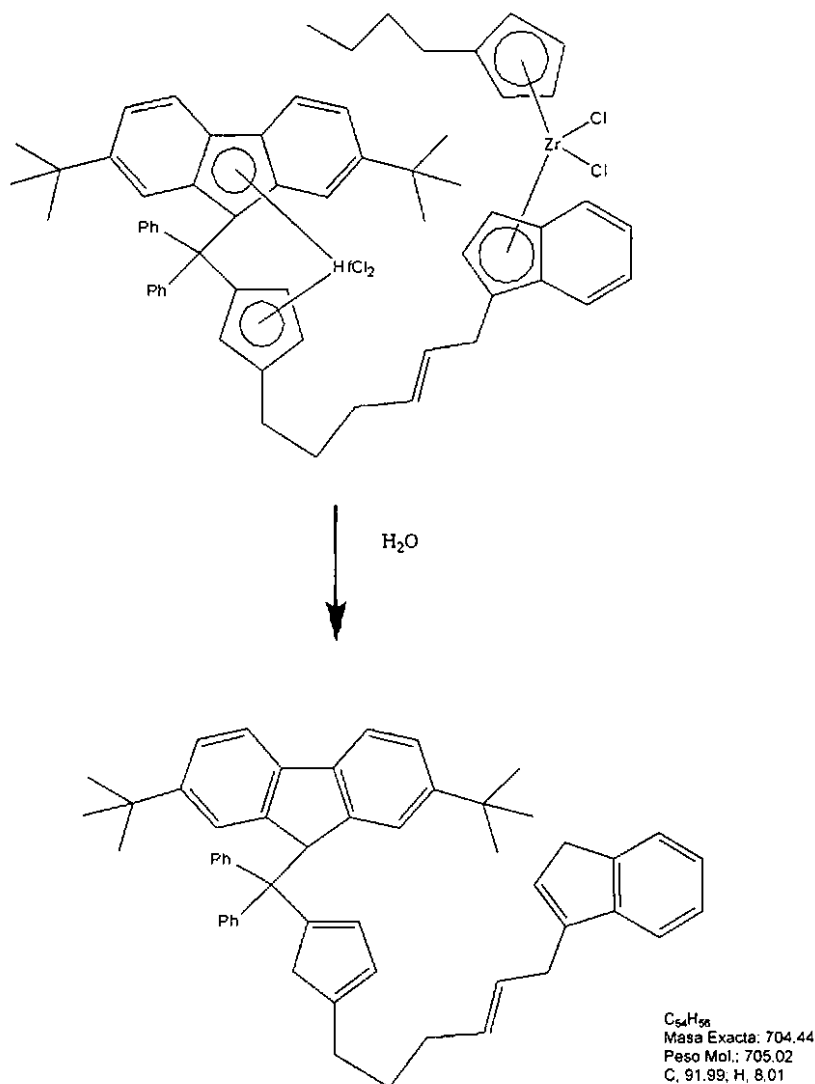
Una muestra de cada fracción de catalizador se disolvió en D-cloroformo para formar una solución para análisis por $^1\text{H-NMR}$. Las **FIGS. 1-4** presentan los datos de NMR para las fracciones de catalizador A-D, respectivamente. Las **FIGS. 5-6** presentan los datos de NMR para los compuestos homodinucleares basados en MET-2 y MET-1, respectivamente. Las distintas resonancias de NMR presentes en las **FIGS. 1-4** - que no están relacionadas ya sea con los compuestos homodinucleares (es decir, como en las **FIGS. 5-6**), reactivos metalloceno, o con solventes - indican la presencia del compuesto heterodinuclear deseado, DMET-1.

EJEMPLO 2

Síntesis de DMET-1 e hidrólisis subsecuente de DMET-1 al ligando libre, C_5H_5

Aproximadamente 76 mg de MET-1, 40 mg de MET-2, y 2 mg de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilidín rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación de Grubbs) se cargaron a un vial y se disolvieron en 2 mL de benceno- d_6 . Después de 3 días, una muestra de la mezcla de reacción se hidrolizó con una mezcla que contiene aproximadamente 30 microlitros de agua en aproximadamente 0.5 mL de tolueno. Como se muestra en el siguiente esquema de reacción, el metal se hidrolizó al ligando libre (C_5H_5) y el ligando se caracterizó posteriormente.

000117



La muestra de ligando libre ($C_{54}H_{56}$) se analizó usando el procedimiento de espectrometría de masas por desorción térmica, DIPMS, resumido anteriormente. Como se ilustra en las **FIGS. 7-8**, el ion molecular prominente observado fue consistente con la masa molecular esperada de 704 Daltons del ligando libre ($C_{54}H_{56}$), indicando que el DMET-1 se produjo.

EJEMPLOS 3-16

25 *Procesos de polimerización usando sistemas catalizadores que contienen DMET-1*

Los compuestos metalloceno dinucleares de la presente invención se utilizaron como parte de un sistema catalizador para polimerizar olefinas. Todas las polimerizaciones se condujeron en un reactor de semi-lote de acero inoxidable de un galón (3.79 l).

000118

El isobutano y co-catalizador de alquil aluminio se utilizaron en todos los experimentos de polimerización. El procedimiento de polimerización típico se condujo como sigue: alquil aluminio, el soporte activador y el metalloceno se agregaron en orden a través de un orificio de carga mientras se venteó el vapor de isobutano. El orificio de carga se cerró y se agregaron aproximadamente 2 litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron a la temperatura de proceso deseada, y luego se introdujo etileno junto con la cantidad deseada de hexeno. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada por la longitud especificada del proceso de polimerización. El reactor se mantuvo y controló a la temperatura de proceso deseada durante toda la polimerización. En la terminación, el flujo de etileno se detuvo y la presión del reactor lentamente se venteó. El reactor se abrió y el producto polimérico se colectó y secó bajo vacío a aproximadamente 50°C por al menos dos horas.

La Tabla I resume las formulaciones de sistema catalizador empleadas por los Ejemplos 3-16. En los Ejemplos 3-16, las fracciones de catalizador del Ejemplo 1 se evaluaron. Estas fracciones de catalizador contuvieron DMET-1, el compuesto homodinuclear basado en MET-1, y el compuesto homodinuclear basado en MET-2 (y pequeñas cantidades de metallocenos sin reaccionar MET-1 y MET-2). Las condiciones de polimerización específicas fueron un tiempo de corrida de 30 minutos, temperatura de reacción de 80°C o 95 °C, alimentación de etileno de 450 psig, 45 gramos de 1-hexeno, y 0.5 mmol de triisobutilaluminio (TIBA) por 100 mg de alúmina sulfatada. La carga de la fracción de catalizador se varió en los Ejemplos 3-16.

000119

Tabla I. Ejemplos 3-16 usando fracciones de catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo	Fracción de Catalizador	mg de Catalizador	Temp (°C)	mg de A-S	g de PE	HLMI
3	C	1	80	108	25.2	0.22
4	C	2.5	80	120	19.3	0.01
5	A	1	80	107	39.4	0.97
6	A	1	95	141	33.7	1.5
7	A	2.5	95	95	42.5	2.5
8	A	2.5	80	109	44.7	0.74
9	B	1	80	81	16.9	0.31
10	B	2.5	80	106	37.2	0.75
11	B	1	95	103	22.6	0.79
12	B	2.5	95	105	37.6	1.96
13	D	1	80	98	37.5	1.73
14	D	2.5	80	74	60.9	0.5
15	D	1	95	92	35.8	1.1
16	D	2.5	95	113	51.7	1.92

Notas en la Tabla I:

- mg de A-S - miligramos de soporte activador de alúmina sulfatada.
- g de PE - gramos de copolímero de etileno/hexeno producido.
- MI fue demasiado bajo para medir; HLMI en unidades de g/10 min.

La Tabla II resume los datos de distribución de peso molecular para cada uno de los Ejemplos 3-16. Estos datos se generaron usando cromatografía por exclusión de tamaño, de conformidad con el procedimiento discutido anteriormente.

000120

Tabla II. Datos de distribución de peso molecular para los Ejemplos 3-16.

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn
3	108.9	707	2876	6.5
4	130.0	761	2657	5.8
5	102.6	472	2451	4.6
6	56.2	410	2114	7.3
7	43.8	356	1652	8.1
8	97.4	466	2267	4.8
9	92.7	602	2669	6.5
10	99.6	531	2553	5.3
11	74.1	424	1719	5.7
12	63.7	387	1674	6.1
13	115.8	684	2825	5.9
14	99.4	651	2803	6.6
15	63.6	430	1589	6.8
16	59.6	433	1566	7.3

Notas en la Tabla II:

- Mn - peso molecular de número promedio.
- Mw - peso molecular de peso promedio.
- Mz - peso molecular z-promedio
- Mw/Mn - PDI o índice de polidispersidad.

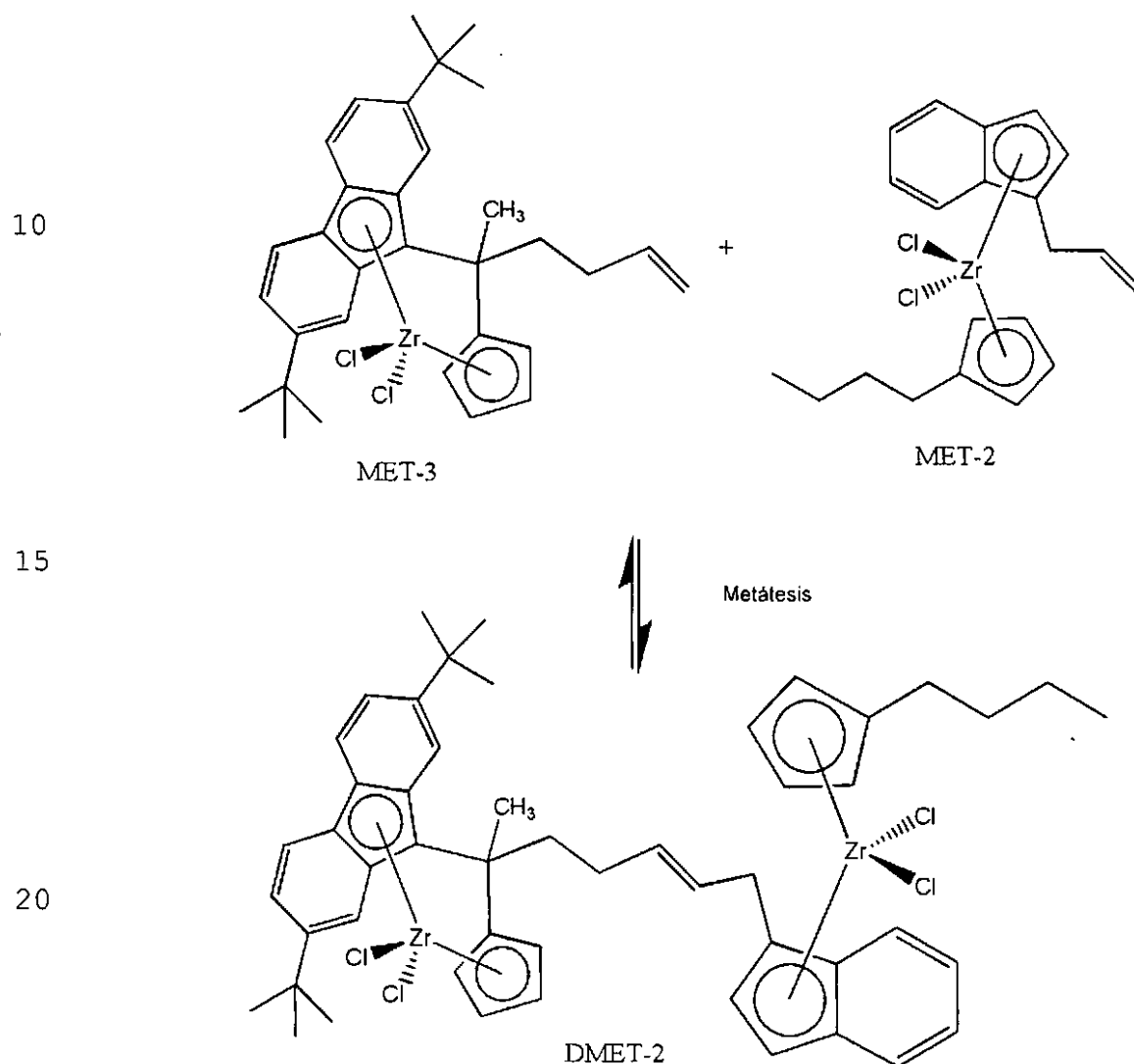
EJEMPLO 17

Síntesis de DMET-2 usando metátesis de olefina de dicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-1-il)metano circonio con dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil)circonio

DMET-2 es un compuesto heterodinuclear nano-enlazado de la presente invención. Se produjo usando dos diferentes reactivos de metaloceno y, por lo tanto, es un compuesto heteronuclear. El primer reactivo metaloceno usado para producir el DMET-2 fue cloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-

000121

di-terc-butilfluoren-1-il)metano circonio (abreviado "MET-3"). El
segundo reactivo metalloceno fue dicloruro de (n-
butilciclopentadienil)(1-alilindenil)circonio, o $\{C_5H_4-[(CH_2)_3CH_3](C_9H_6-1-(CH_2CH=CH_2))ZrCl_2$, $C_{21}H_{24}ZrCl_2$ (abreviado "MET-
5 2"). El esquema de reacción para este ejemplo de la invención se
ilustra posteriormente:



El material de partida metalloceno MET-3 se puede
25 preparar de conformidad con los métodos adecuados. Tal técnica se
describe en la Patente de Estados Unidos 7,064,225, la
descripción de la cual se incorpora en la presente para
referencia en su totalidad.

Aproximadamente 1.28 g (2.2 mmol, 584.77 g/mol) de MET-
30 3 se disolvieron en 40 mL de tolueno y 0.98 (2.2 mmol, 438.54

000122

g/mol) de MET-2 se disolvieron en 60 mL de tolueno, y estas soluciones se cargaron a un reactor bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. La solución resultante tuvo un color anaranjado quemado. Mientras está en agitación, una solución de 0.057 g de
5 dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilidín rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación de Grubbs) en 10 mL de tolueno se agregó al reactor. Los contenidos del reactor se agitaron a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte, y el etileno producido se venteó. Después de aproximadamente 28 horas,
10 se agregaron aproximadamente 0.052 g de catalizador de metátesis adicional en 5 mL de tolueno. Después de 6 días totales de reacción, la mezcla de reacción rojiza turbia heterogénea se concentró bajo vacío. El residuo se lavó sucesivamente con tres porciones de pentano de 200 mL. El producto resultante luego se
15 secó por vacío a un sólido de color anaranjado salmón, el cual se utilizó en los Ejemplos 18-26 sin purificación adicional.

Una muestra de este producto se disolvió en D-cloroformo para formar una solución para análisis por ¹H-NMR. La **FIG. 9** presenta los datos de NMR para esta mezcla de producto. La
20 **FIG. 10** presenta los datos de NMR para el compuesto homodinuclear basado en MET-3. Las distintas resonancias de NMR presentes en la **FIG. 9** - que no están relacionadas ya sea con los compuestos homodinucleares (es decir, como en las **FIGS. 5 y 10**), reactivos metalloceno, o con solventes - indican la presencia del compuesto
25 heterodinuclear deseado, DMET-2.

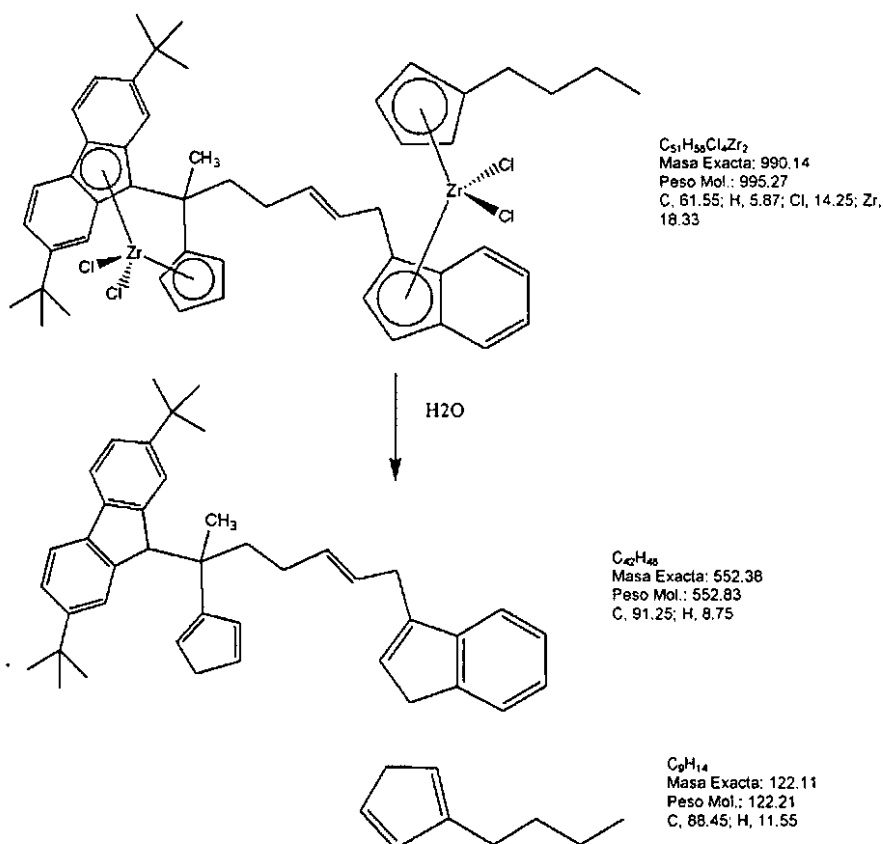
EJEMPLO 18

Hidrólisis de DMET-2 al ligando libre

Una muestra del producto de reacción del Ejemplo 17
30 (que contiene DMET-2) se cargó a un vial y se trató con

. 000123

aproximadamente 0.5 mL de D-cloroformo y 5 microlitros de agua. Esta mezcla se dejó hidrolizar por 2 días a temperatura ambiente. Como se muestra en el siguiente esquema de reacción, el metal se hidrolizó al ligando libre y el ligando se caracterizó posteriormente.



La muestra de ligando libre se analizó usando el procedimiento de espectrometría de masas por desorción térmica, DIPMS, resumido anteriormente. Como se ilustra en la **FIG. 11**, el ion molecular prominente observado fue consistente con la masa molecular esperada de 552 Daltons del ligando libre, indicando que el DMET-2 fue producido.

EJEMPLOS 19-26

Procesos de polimerización usando sistemas catalizadores que contienen DMET-2

Los procesos de polimerización para los Ejemplos 19-26 usaron esencialmente el mismo procedimiento como aquel de los

000124

Ejemplos 3-16. La Tabla III resume las formulaciones de sistema catalizador empleadas por los Ejemplos 19-26. En los Ejemplos 19-26, el producto de reacción del Ejemplo 17 se evaluó. Este producto contuvo DMET-2, el compuesto homodinuclear basado en MET-3, y el compuesto homodinuclear basado en MET-2 (y pequeñas cantidades de MET-2 y MET-3 sin reaccionar). Las condiciones de polimerización específicas fueron un tiempo de corrida de 30 minutos, temperatura de reacción de 80°C, alimentación de etileno de 420, 45 gramos de 1-hexeno, y 0.5 mmol de triisobutilaluminio (TIBA) por 100 mg del soporte activador. La carga del catalizador con relación al soporte activador varió en los Ejemplos 19-26.

Tabla III. Ejemplos 19-26 usando el producto catalizador del Ejemplo 17.

Ejemplo	mg de catalizador	A-S	g de PE	MI	HLMI	SR
19	2.5	SA	100	0.13	5.52	42.46
20	4.0	SA	133	0.15	5.91	39.40
21	5.0	SA	149	0.15	6.96	46.40
22	8.0	SA	176	0.08	5.34	66.75
23	1.5	FAS	141	0.09	4.32	48.00
24	2.0	FAS	160	0.10	4.43	44.30
25	4.0	FAS	124	0.14	6.70	47.85
26	8.0	FAS	83	0.21	7.95	37.86

Notas en la Tabla III:

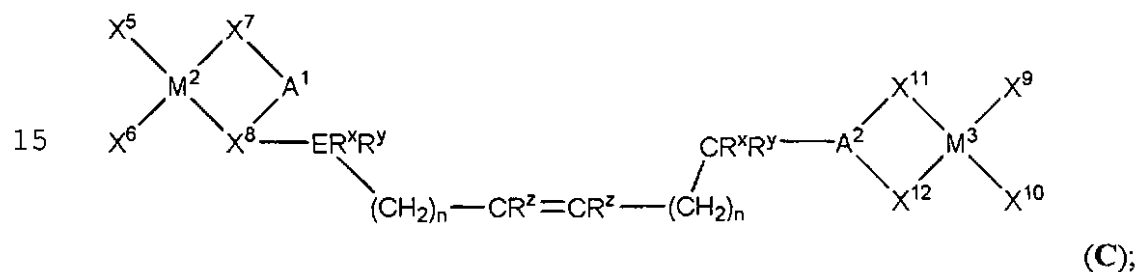
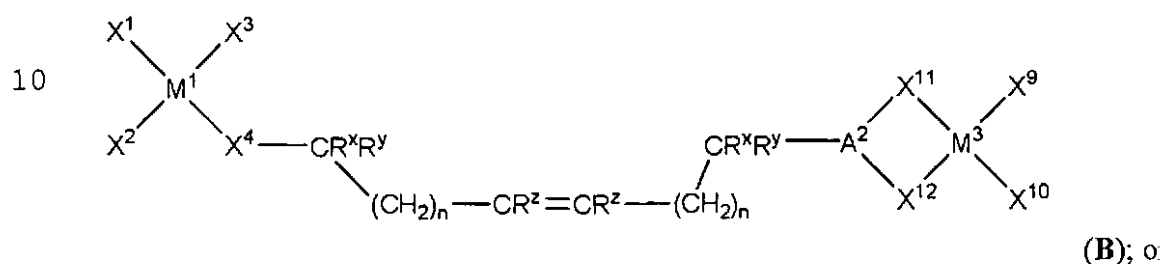
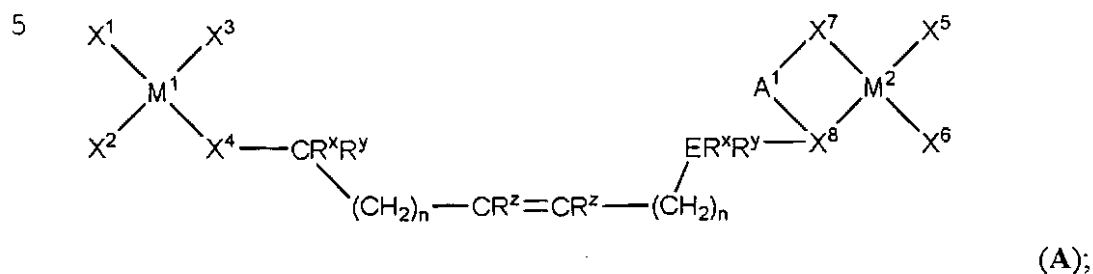
- A-S - soporte activador usado: SA para alúmina sulfatada; FAS para sílice-alúmina fluorada, como se describe en el Ejemplo 3 (A-S3) en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 12/052,620, la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

000125

- g de PE - gramos de copolímero de etileno/hexeno producido.
- MI y HLMI - unidades de g/10 min.
- SR - relación de cizallamiento, HLMI/MI.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto metalloceno dinuclear que tiene la fórmula:



caracterizado porque:

20 cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta

25 12 átomos de carbono;

000127

cada X^3 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^3 independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo
5 alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^4 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^4 diferente de un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo de
10 hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^7 , X^{11} , y X^{12} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^7 , X^{11} , y X^{12} diferente de
15 un grupo de puenteo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada X^8 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^8
20 diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

cada A^1 independientemente es un grupo de puenteo sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo
25 cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de

2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los sustituyentes en A^1 independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o
5 cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada A^2 independientemente es un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo
10 de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A^2 diferente del grupo enlazante alquenilo independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o
15 una combinación de los mismos;

cada M^1 , M^2 , y M^3 independientemente es Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un átomo de
20 hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;
y

cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive.

25 2. El compuesto de conformidad con la

000129

reivindicación 1, caracterizado porque cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, o un haluro.

3. El compuesto de conformidad con la
5 reivindicación 1, caracterizado porque cada sustituyente en X^3 , cada sustituyente en X^4 diferente de un grupo enlazante de alquenilo, cada sustituyente en X^7 , X^{11} , y X^{12} diferente de un grupo de puenteo, y cada sustituyente en X^8 diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alquenilo,
10 independientemente es 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. El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque:
15 cada X^3 independientemente es un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido;
cada X^4 independientemente es un grupo ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido;
 X^7 es un grupo fluorenilo sustituido;
20 X^8 es un grupo ciclopentadienilo sustituido; y
al menos uno de X^{11} y X^{12} es un grupo fluorenilo sustituido.

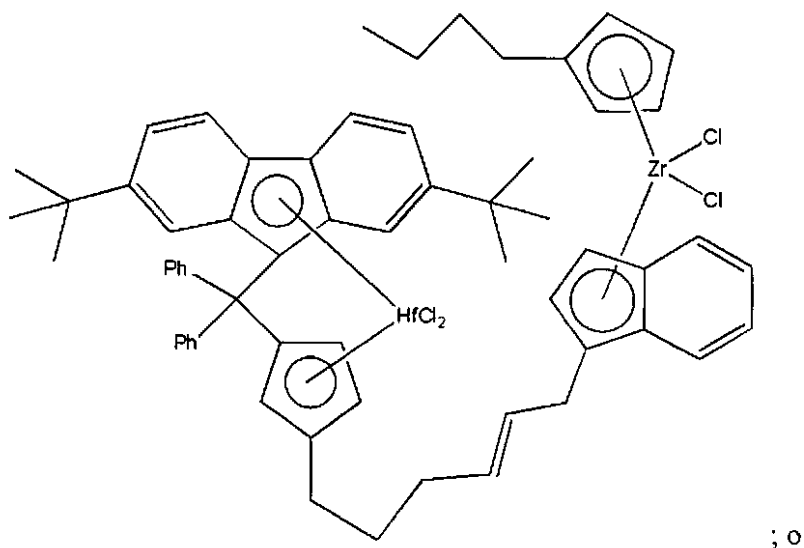
5. El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque cada A^1 y A^2
25 independientemente comprende un átomo de puenteo de carbono o

una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono.

6. El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque cada sustituyente en A^1 y cada sustituyente en A^2 diferente de un grupo enlazante de alqueno independientemente es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, o un grupo naftilo.

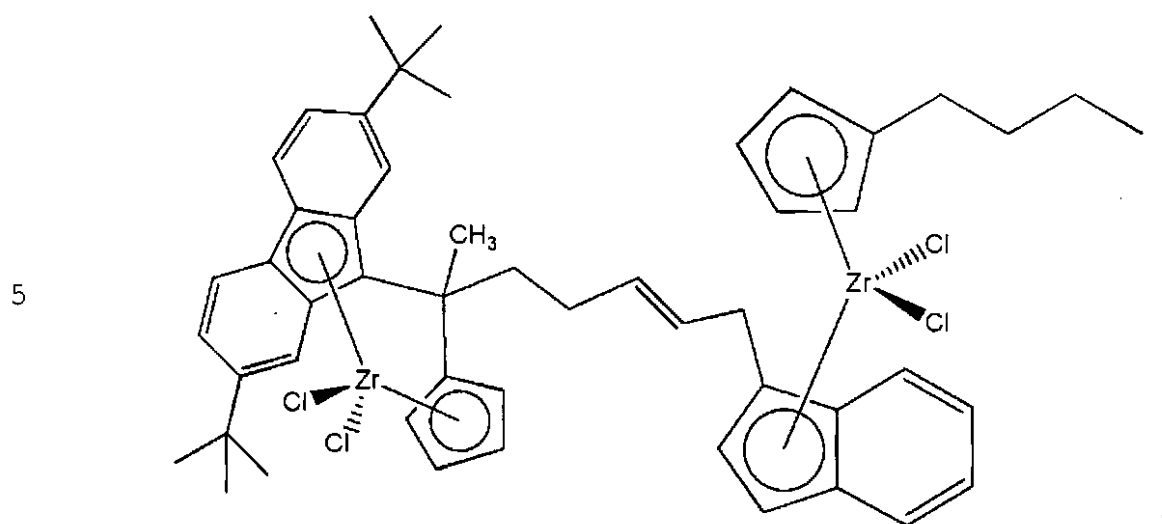
7. El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque cada M^1 , M^2 , y M^3 independientemente es Zr o Hf, y cada n independientemente es 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6.

8. El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es:



; o

000131



10 en donde Ph es una abreviatura para fenilo.

9. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende un producto de contacto del compuesto metalloceno dinuclear de conformidad con la reivindicación 1 y un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u
15 organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

10. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende un producto de contacto del compuesto metalloceno dinuclear de conformidad con la reivindicación 1 y
20 un soporte activador.

11. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones.

25 12. La composición catalizadora de conformidad con

. 000132

la reivindicación 11, caracterizada porque:

el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mezclado
5 de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y

el anión de extracción de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato,
10 o cualquier combinación de los mismos.

13. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el soporte activador comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, o cualquier combinación de los mismos.

14. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque adicionalmente comprende un compuesto organoaluminio, en donde el compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-

octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

15. Un proceso para polimerizar olefinas, caracterizado porque el proceso comprende poner en contacto la composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 10 con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina.

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el monómero de olefina comprende etileno y el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o mezclas de los mismos.

17. Un polímero de olefina, caracterizado porque se produce por el proceso de conformidad con la reivindicación 15.

18. Un compuesto metalloceno dinuclear que tiene la fórmula:

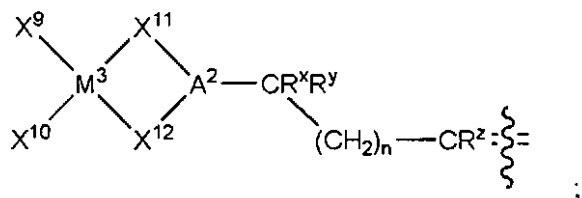
$$(IA) = (IB) ;$$

$$(IIA) = (IIB) ; \text{ o}$$

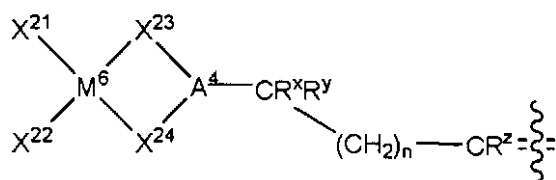
$$(IIIA) = (IIIB) ;$$

. 000134

(IIIA) es



5 (IIIB) es



caracterizado porque:

10 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^5, \text{X}^6, \text{X}^9, \text{X}^{10}, \text{X}^{13}, \text{X}^{14}, \text{X}^{17}, \text{X}^{18}, \text{X}^{21}, \text{y } \text{X}^{22}$
independientemente son hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo
hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo
hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbिलamino, o grupo
hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20
15 átomos de carbono; o OBR^{A}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{A}}$, en donde R^{A} es un grupo
alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

X^3 y X^{15} independientemente son un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no
sustituido, cualquiera de los sustituyentes X^3 y X^{15}
20 independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo
alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

X^4 y X^{16} independientemente son un grupo
ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido,
cualquiera de los sustituyentes en X^4 y X^{16} diferente de un
25 grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo

de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} diferente de un grupo de puenteo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

X^8 y X^{20} independientemente son un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquiera de los sustituyentes en X^8 y X^{20} diferente de un grupo de puenteo y un grupo enlazante de alquenilo independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido;

A^1 y A^3 independientemente son un grupo de puenteo sustituido o no sustituido que comprende ya sea un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puenteo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquiera de los sustituyentes en A^1 y A^3 independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

A^2 y A^4 independientemente son un grupo de puenteo sustituido que comprende ya sea un átomo de puenteo de

silicio, un átomo de puenteo de germanio, un átomo de puenteo de estaño, un átomo de puenteo de carbono, o una cadena de puenteo de 2 a 5 átomos de carbono, cualquiera de los sustituyentes en A^2 y A^4 diferente de un grupo enlazante de alqueno independientemente son un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 independientemente son Zr, Hf, o Ti;

10 cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^x , R^y , y R^z independientemente es un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático, o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

15 cada n independientemente es un número entero en un intervalo desde 0 a 12, inclusive;

con la condición que (IA) no sea el mismo como (IB), (IIA) no sea el mismo como (IIB), y (IIIA) no sea el mismo como (IIIB).

20 19. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende un producto de contacto del compuesto metalloceno dinuclear de conformidad con la reivindicación 18 y un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier
25 combinación de los mismos.

000133

20. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende un producto de contacto del compuesto metalloceno dinuclear de conformidad con la reivindicación 18 y un soporte activador.

000139

FIG. 1

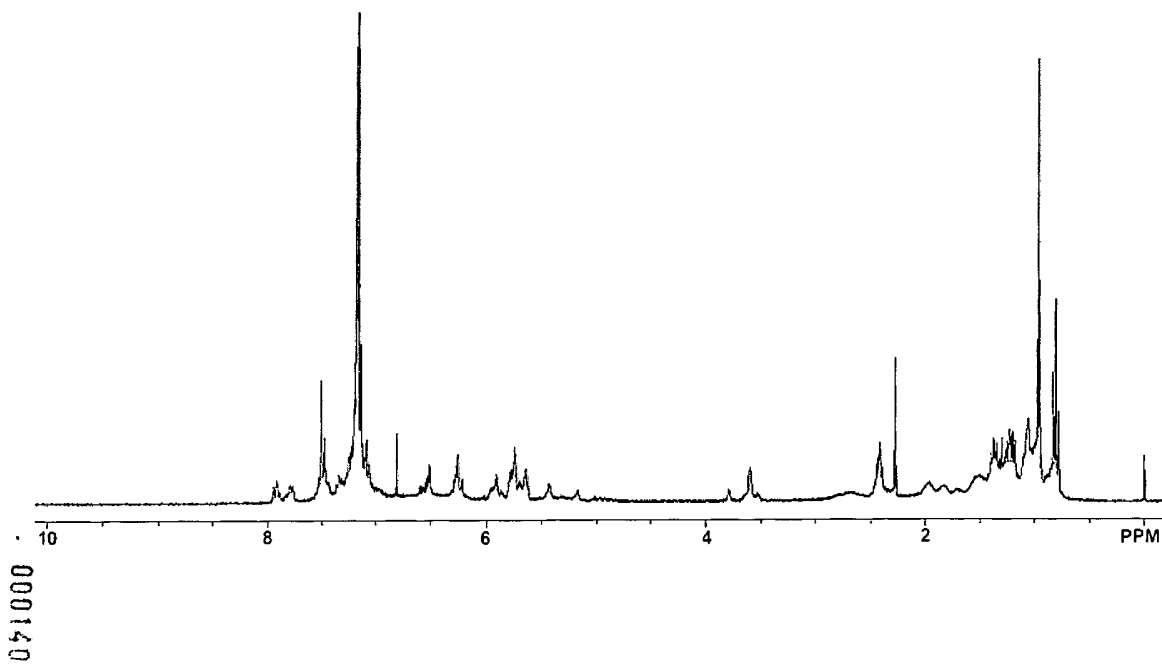
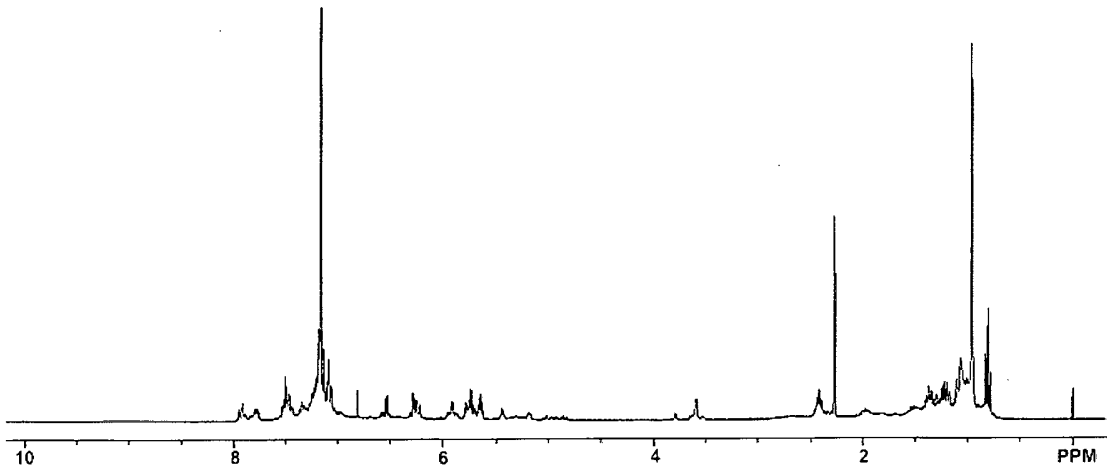


FIG. 2



000141

FIG. 3

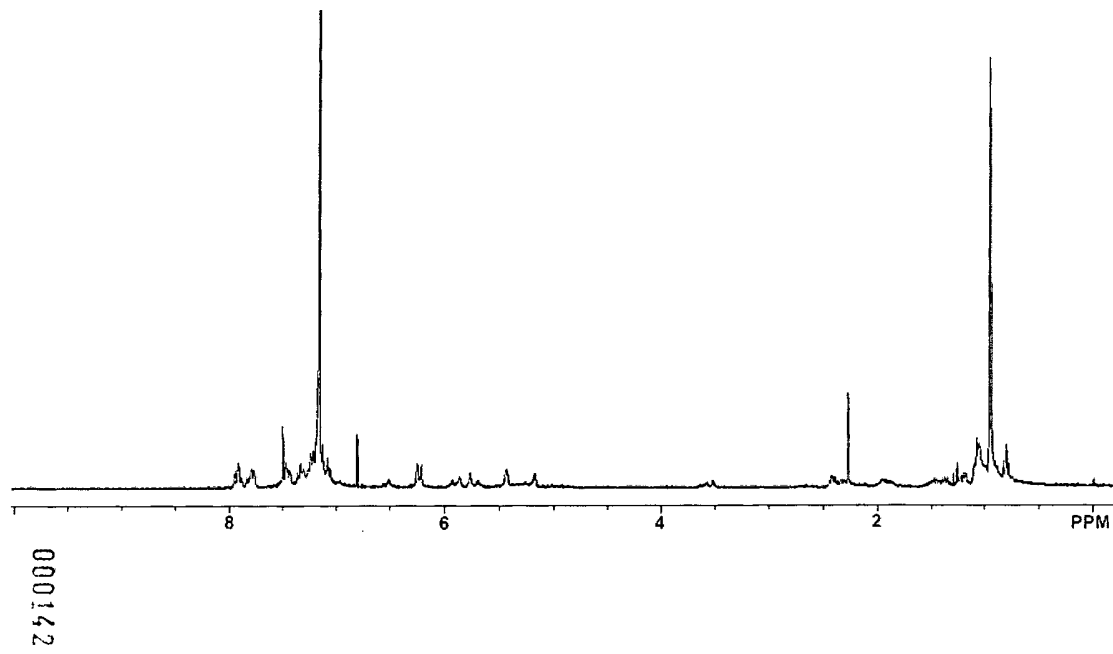


FIG. 4

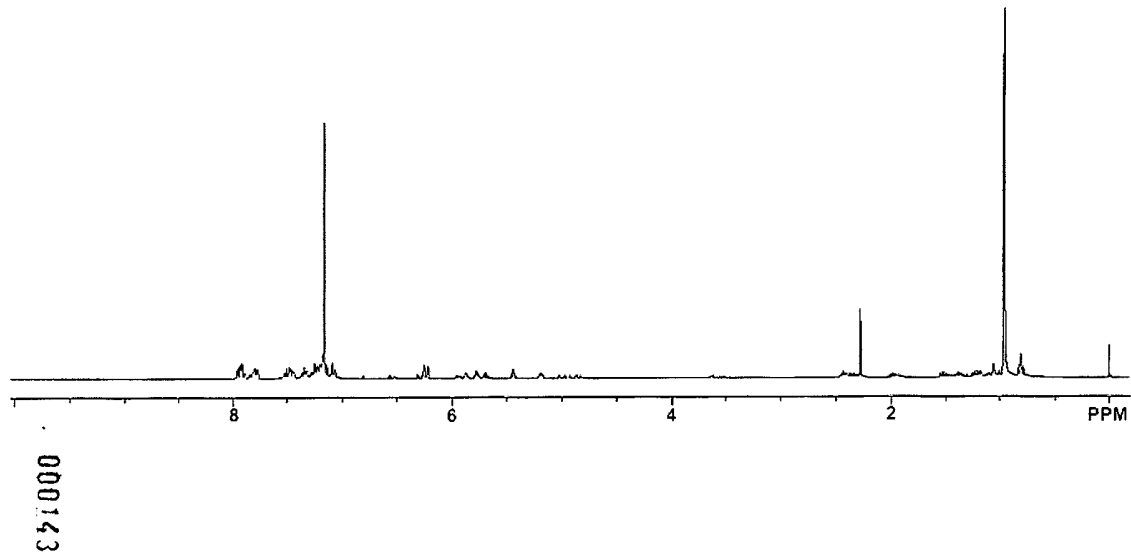


FIG. 5

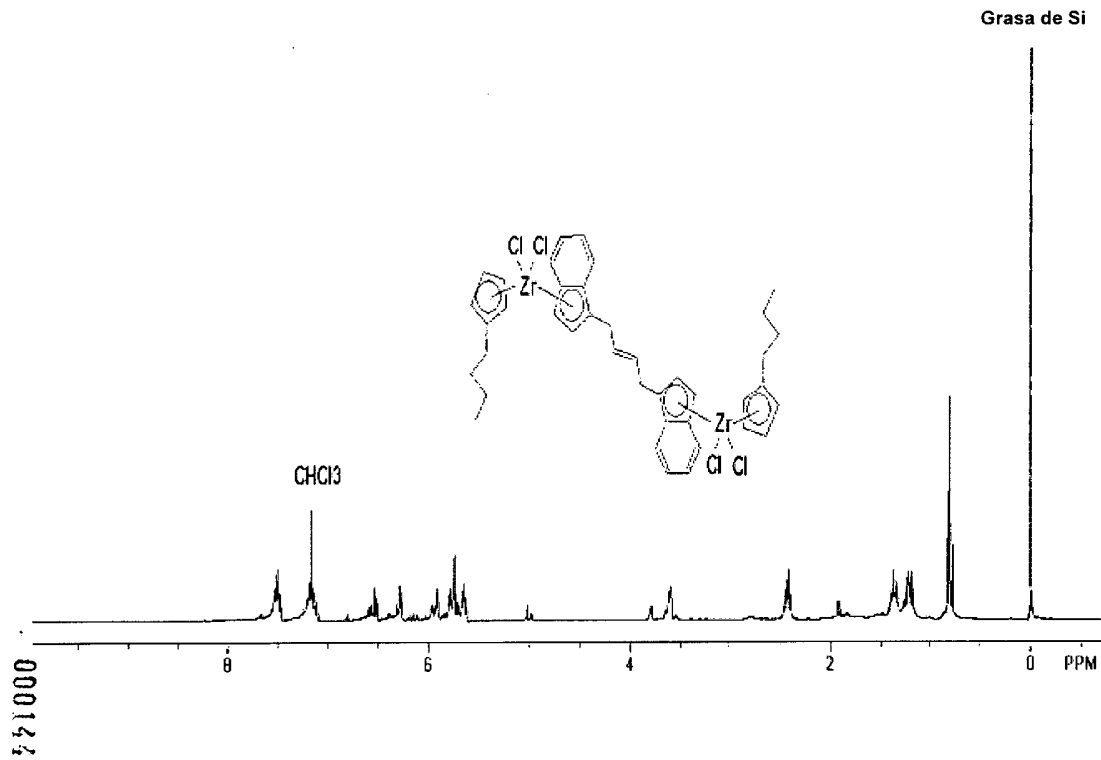
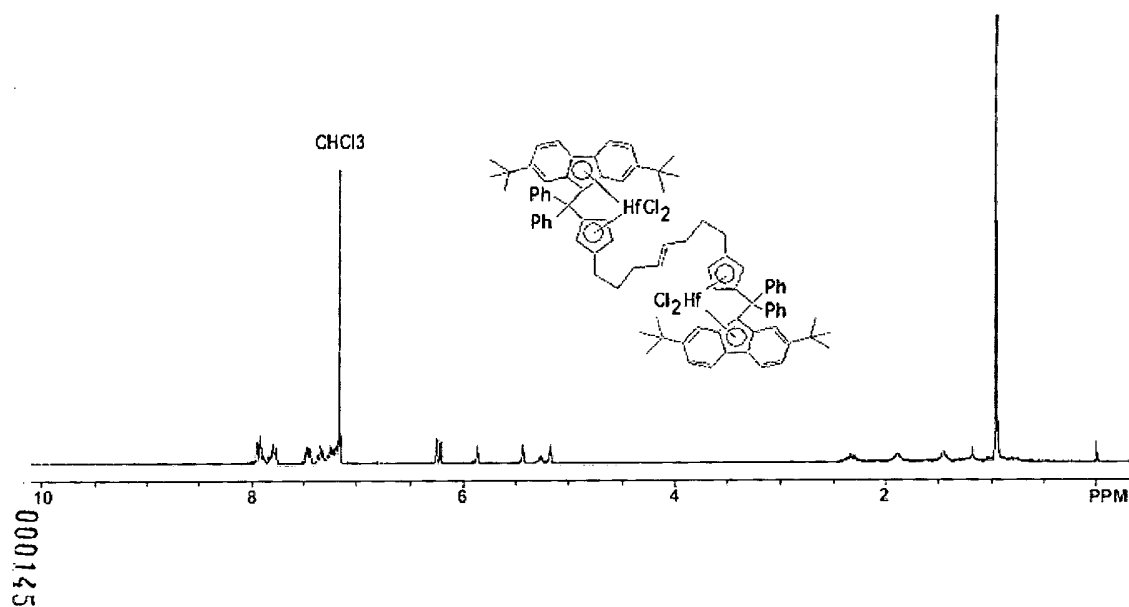
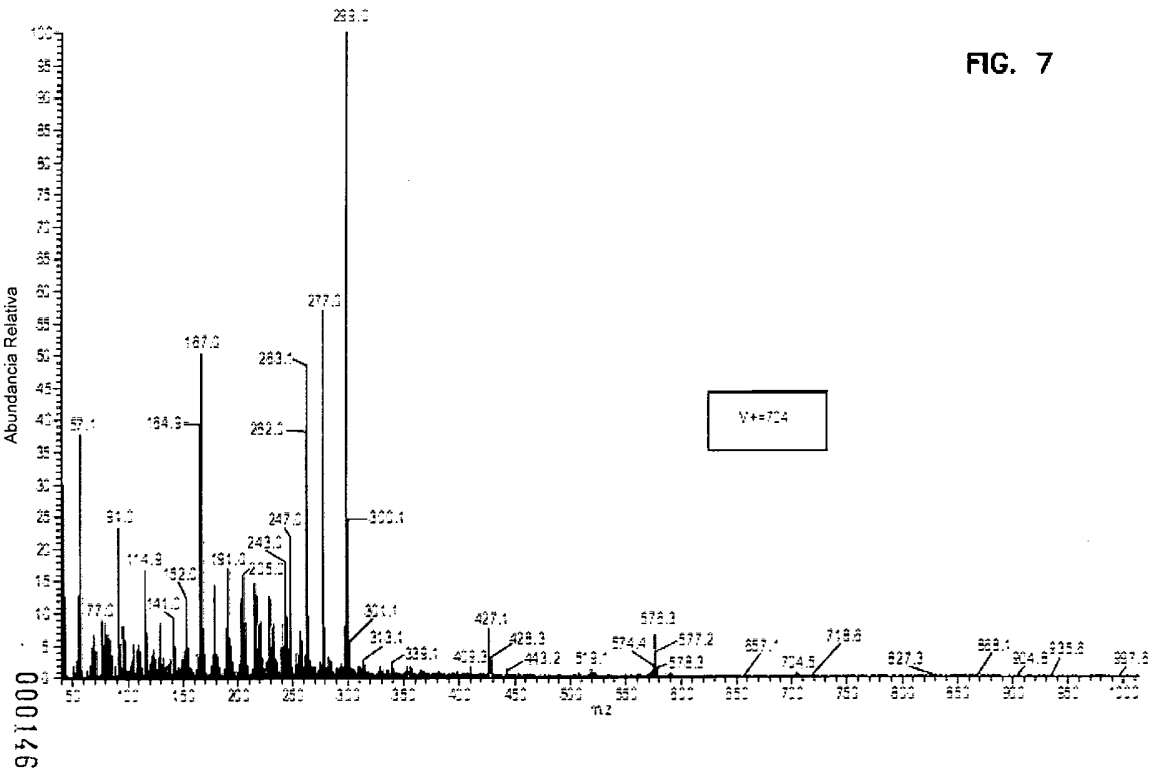


FIG. 6





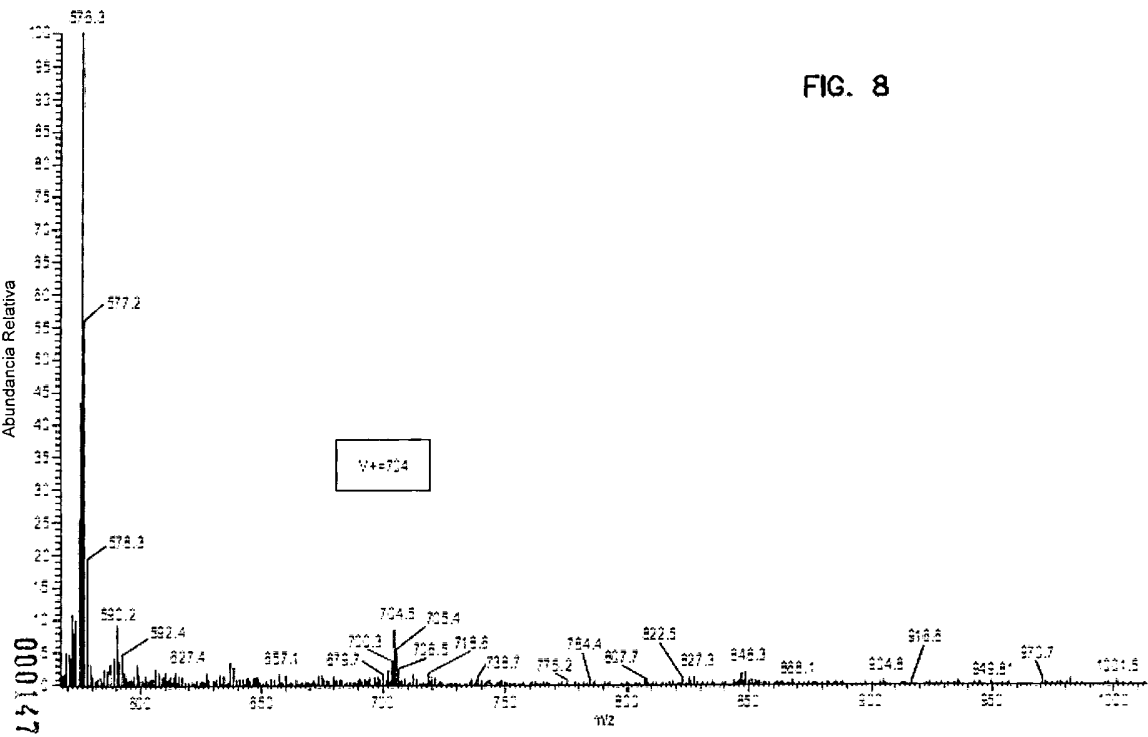


FIG. 9

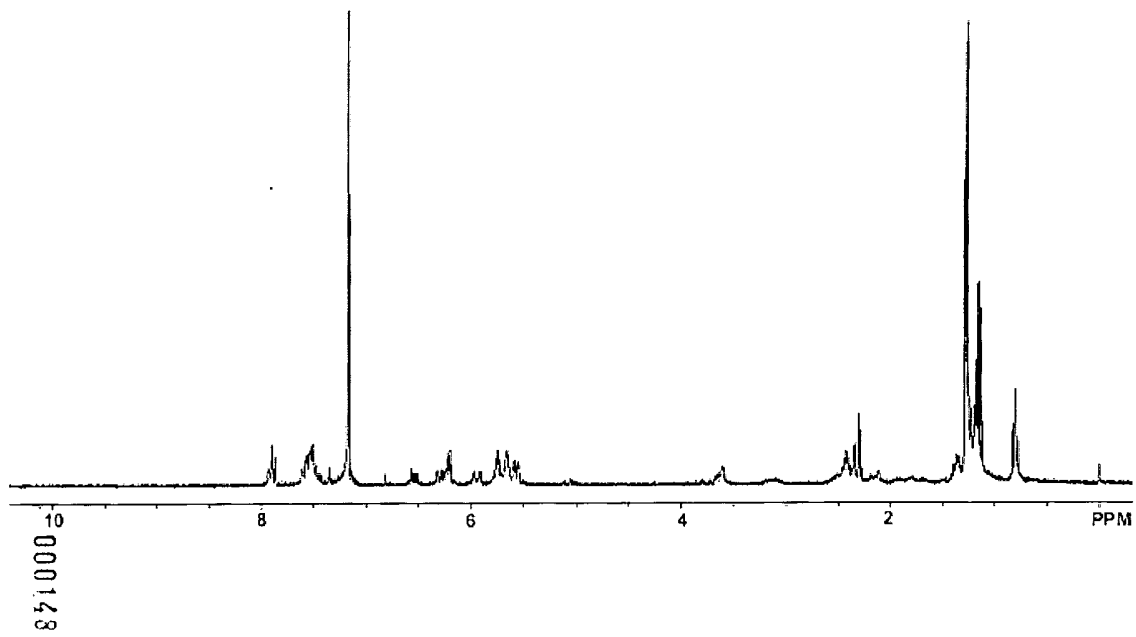
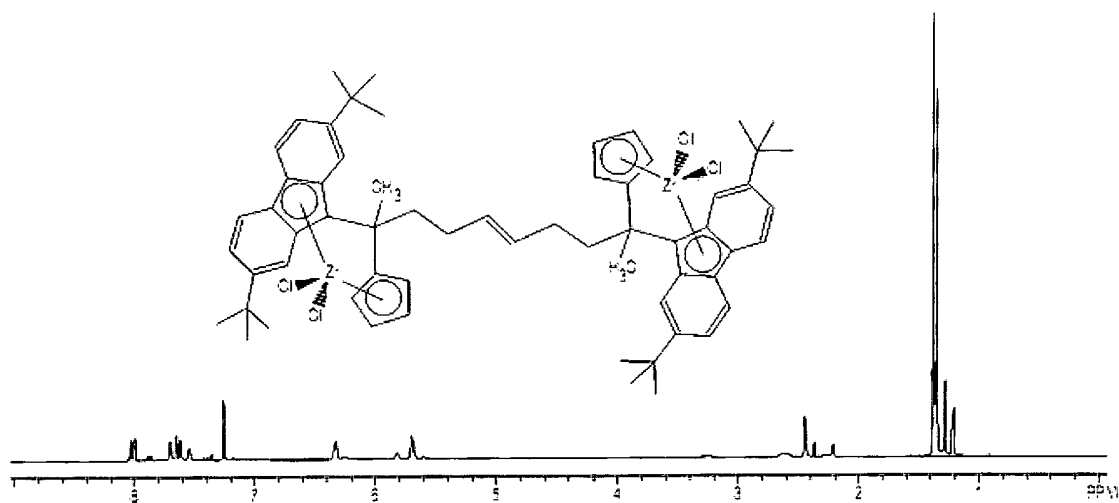
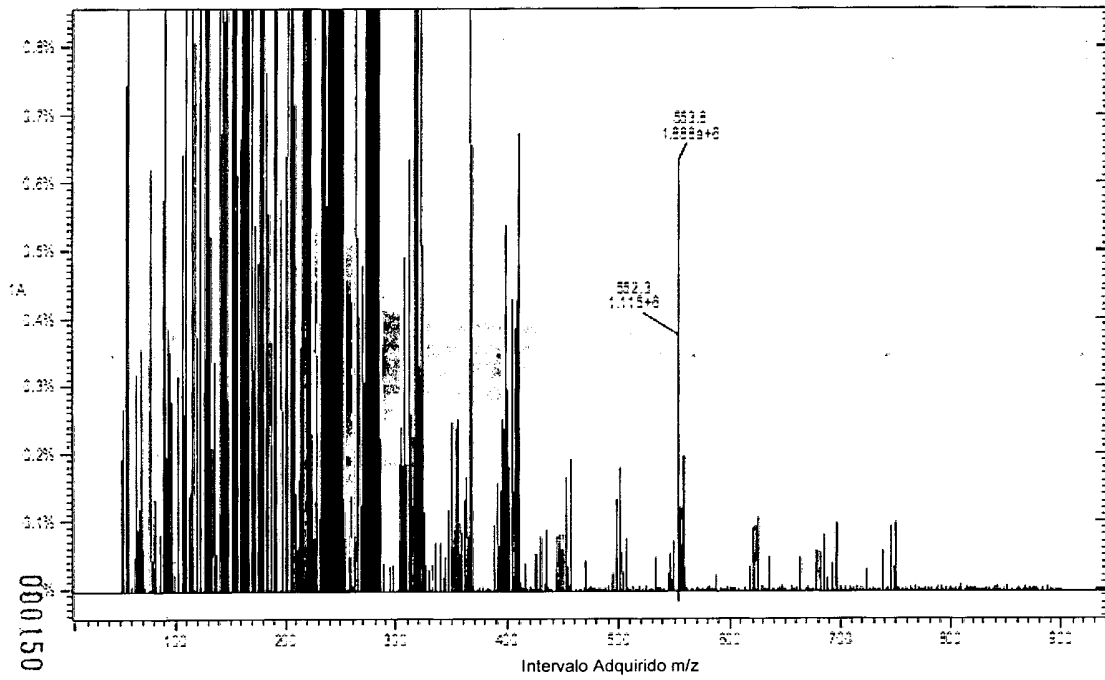


FIG. 10



000149

FIG. 11



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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
29 December 2010 (29.12.2010)



(10) International Publication Number
WO 2010/151315 A1

(51) International Patent Classification:
C07F 17/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(74) Agents: HUSEMAN, Cheryl, L. et al.; Chevron Phillips
Chemical Company LP, 10001 Six Pines Drive, The
Woodlands, Texas 77380 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2010/001795

(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, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
22 June 2010 (22.06.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/489,630 23 June 2009 (23.06.2009) 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).

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MURRAY, Rex, E.
[US/US]; 1206 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Okla-
homa 74006 (US). JAYARATNE, Kumudini, C.
[LK/NL]; Kromme Riet, #1, NL-9746PV Groningen
(NL). YANG, Qing [CN/US]; 2917 Montrose Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). MARTIN, Joel, L.
[US/US]; 636 SE Kenwood Drive, Bartlesville, Okla-
homa 74006 (US). GLASS, Gary, L. [US/US]; 12600 N
3980 Road, Dewey, Oklahoma 74029 (US).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: NANO-LINKED HETERONUCLEAR METALLOCENE CATALYST COMPOSITIONS AND THEIR POLYMER PRODUCTS

(57) Abstract: The present invention provides polymerization catalyst compositions employing novel heterodinuclear metallocene compounds. Methods for making these new dinuclear metallocene compounds and for using such compounds in catalyst compositions for the polymerization of olefins are also provided.

WO 2010/151315 A1

- 000151



No. 11-177561-00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:36:12
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 151

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐