



No. 11-177568-00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:39:24
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 159



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO SISTEMAS CATALIZADORES DUALES DE METALOCENO
PARA DISMINUIR EL ÍNDICE DE FUSIÓN E INCREMENTAR LAS
VELOCIDADES DE PRODUCCIÓN DE POLÍMERO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____ C08F 10/00

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/US2010/001842 **Fecha** 28 de junio de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/002497 A1 **Fecha** 06 de enero de 2011

6 **TÍTULO (54)** SISTEMAS CATALIZADORES DUALES DE METALOCENO PARA DISMINUIR EL
ÍNDICE DE FUSIÓN E INCREMENTAR LAS VELOCIDADES DE PRODUCCIÓN DE POLÍMERO.

7 **Clasificación Internacional (51)** C08F 10/00

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

29 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

61/221.222

9 **Comprobante de pago No.** 11-97594 // 11-119307 // 11-119308 // 11-119458

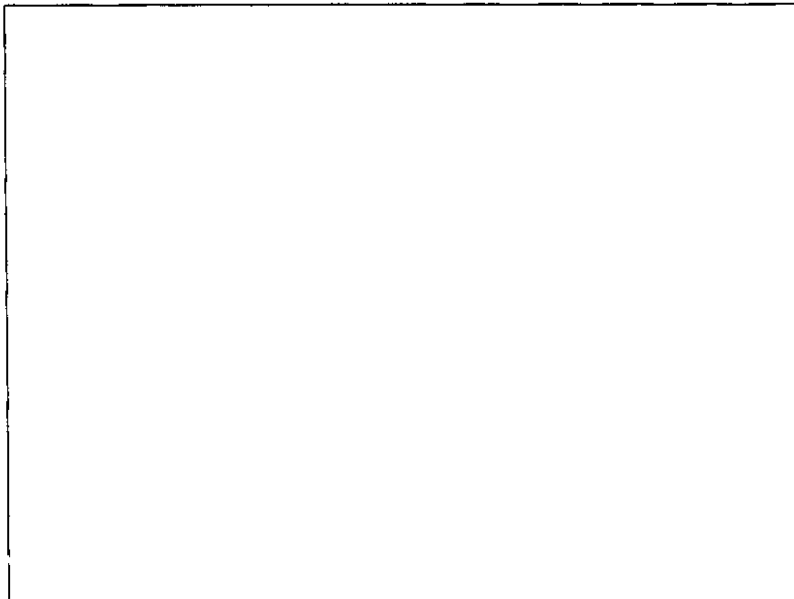
Fecha 05 de octubre de 2011 // 09 de diciembre de 2011

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de 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

As. P-3185

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **MASINO, Albert, P.**
(8628 S Oswego Avenue, Tulsa, Oklahoma 74137, Estados Unidos de América);
- 2.) **MURRAY, Rex, E.**
(1206 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 3.) **YANG, Qing**
(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 4.) **SECORA, Steven, J.**
(5932 Martin Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América).
- 5.) **JAYARATNE, Kumudini. C.**
(Kromme Riet, #1, NL-9746PV Groningen, Holanda);
- 6.) **BEAULIEU, William, B.**
(1209 Willow Park Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 7.) **DING, Errun**
(5906 Woodland Road, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 8.) **GLASS, Gary, L.**
(12600 N 3980 Road, Dewey, Oklahoma 74029, Estados Unidos de América);
- 9.) **SOLENERGER, Alan, L.**
(1209 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 10.) **CYMBALUK, Ted, H.**
(1300 Fm 2094, Kemah, Texas 77565, Estados Unidos de América).

000002

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0097594

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. UNDITARIO	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. 11-177568- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:39:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 159

000003

P 3185

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 5 de 2011 - 16:45:05

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119307
		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. 11-177568- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:39:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 159

000004

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119308
		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
			<u>\$10.000.00</u>
			=====

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: [Signature]
Resibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-177568-00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:39:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 159

000005

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119458
		Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2011 - 07:25:43

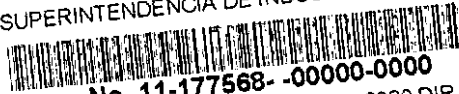
RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** 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. 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. 11-177568-00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:39:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 159

000006

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;



000007

Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

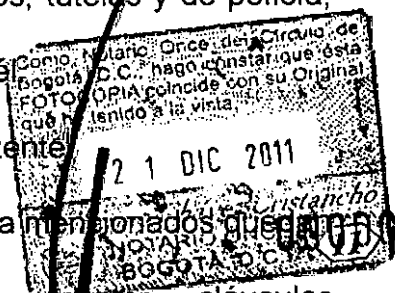
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

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

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra el

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas



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

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

Dado y firmado en (en blanco), hoy día 16 de Octubre, 2006.

Por: (Firmado) Michael E. Lee

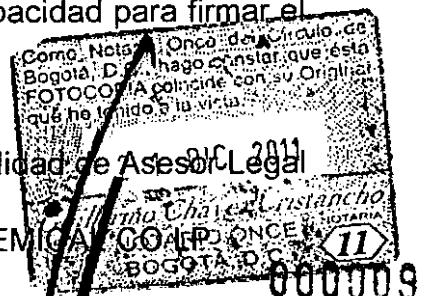
Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

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

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

- 1). Michael E. Lee, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en (ilegible) Texas, suscribió el anterior documento.
- 2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.
- 3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Asesor Legal Asistente de la persona jurídica CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY.
- 4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 10001 Sux



11 / 542

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

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

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

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

(Firmado) KIM GREGG, Notario Público

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

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

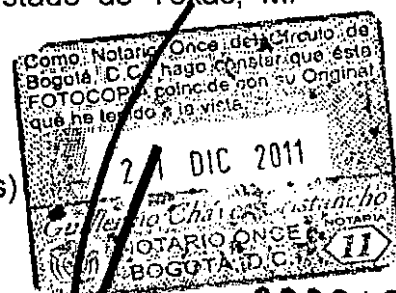
LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

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

(Sello Pre-impreso del Estado de Texas)

El Estado de Texas

Secretario de Estado



000010

8 / 5 4 2

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

APOSTILLA

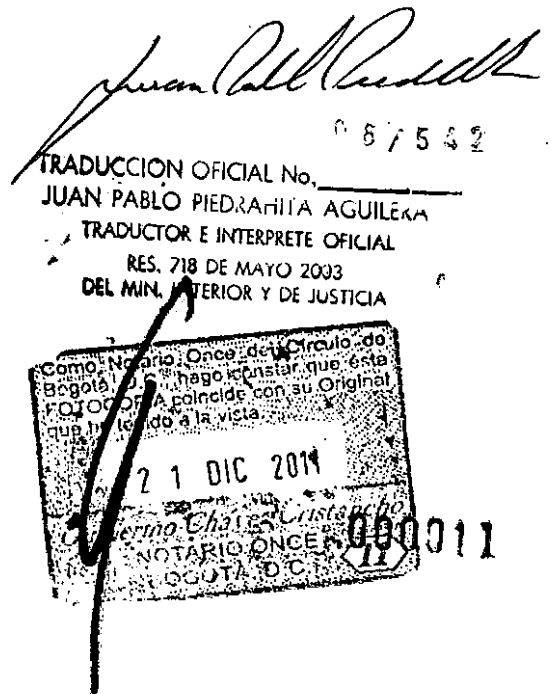
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

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

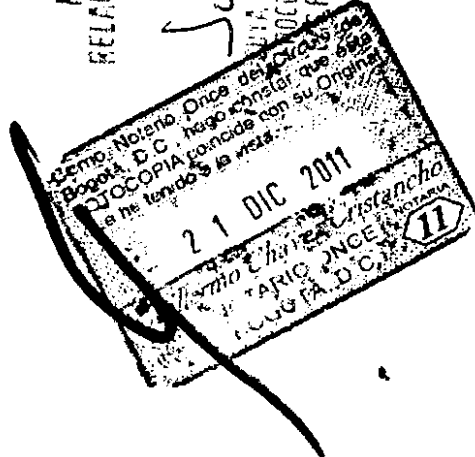
ucs

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

539789
Juan Piedad

UNA FIRMA PARA DELEGAR EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
FUNCIONES INDICADAS





P. 853.

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

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

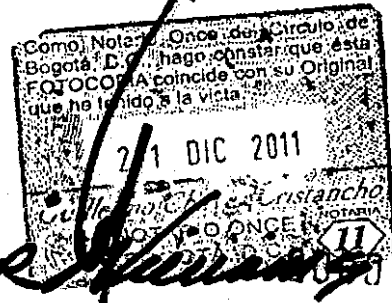
6. on November 1, 2006

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-558217

9. Seal

10. Signature:



Roger Williams

Roger Williams
Secretary of State
TRADUCCION ST/CLKL No. 0.6 / 12
JUAN PABLO MEDARITA ALON
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

COLOMBIA

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

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Michael E. Lee

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

Chevron Phillips Chemical CO LP

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Delaware

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

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

Dado y firmado en

a los

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 061542

JUAN PABLO RIVERA AGUIRRE

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 713 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Michael E. Lee

legal representative(s) of

Chevron Phillips Chemical CO

an organization existing under the laws of

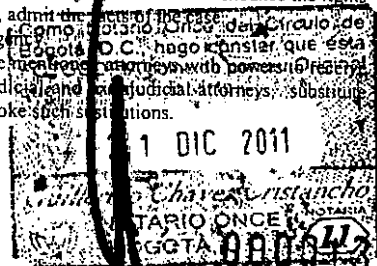
Delaware

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 as a member of the Council of Bogotá, C.O.C. Hugo Konler, que esta
- 8) I (we) hereby appoint the aforementioned person(s) with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys; substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.



Granted and signed at

on this 16 day of October of 2006

Michael E. Lee

Assistant General Counsel -- IP

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
APOSTILLE.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona sistemas catalizadores duales y procesos de polimerización que emplean estos sistemas catalizadores duales. Los procesos de polimerización descritos pueden producir polímeros de olefina a velocidades de producción más altas, y estos polímeros de olefina pueden tener un peso molecular más alto y/o un índice de fusión más bajo.

000014

**SISTEMAS CATALIZADORES DUALES DE METALOCENO PARA DISMINUIR EL
ÍNDICE DE FUSIÓN E INCREMENTAR LAS VELOCIDADES DE PRODUCCIÓN DE
POLÍMERO**

5

REFERENCIA A LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos Serie No. 61/221,222, presentada el 29 de Junio de 2009, la descripción de la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente al campo de catalizadores de polimerización de olefina, composiciones catalizadoras de metalloceno, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, y poliolefinas. Con ciertos sistemas catalizadores y procesos de polimerización, puede ser difícil producir una poliolefina que tenga ya sea un alto peso molecular o un bajo índice de fusión. Además, en situaciones donde se puede producir un polímero de alto peso molecular o bajo índice de fusión, frecuentemente la velocidad de producción en un reactor de polimerización comercial puede tener que ser reducida.

20

Por lo tanto, podría ser benéfico producir poliolefinas que usen un sistema catalizador a base de metalloceno, donde se pueden producir polímeros de alto peso molecular o bajo índice de fusión, y a velocidades de producción comercialmente viables. Por consiguiente, es para estos fines que la presente invención se dirige.

25

000015

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe procesos de polimerización los cuales emplean sistemas catalizadores duales para la producción de polímeros con pesos moleculares más altos, con índices de fusión más bajos, y a velocidades de producción incrementadas. Estos procesos de polimerización pueden comprender:

poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina,

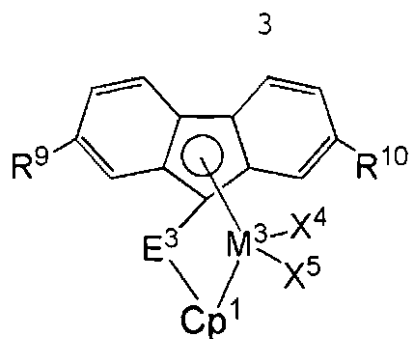
en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador.

En un aspecto, una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es al menos 10% más grande que una cantidad de un polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de catalizador II.

En otro aspecto, un peso molecular de peso promedio (Mw) del polímero de olefina producido por el proceso es al menos 10% más grande que un peso molecular de peso promedio (Mw) de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de catalizador II.

En estos y otros aspectos de esta invención, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (C), un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (D), o cualquier combinación de los mismos, en donde:

900016



5

la fórmula (C) es ; en donde:

M^3 es Zr o Hf;

X^4 y X^5 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^3 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

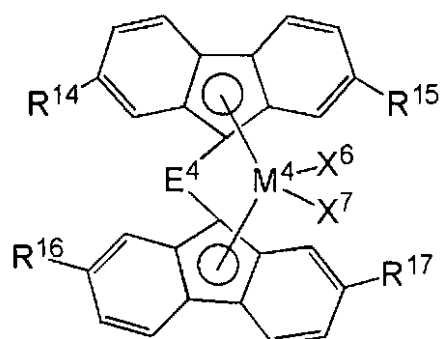
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

000017

Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y



la fórmula (D) es

; en donde:

M^4 es Zr o Hf;

X^6 y X^7 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

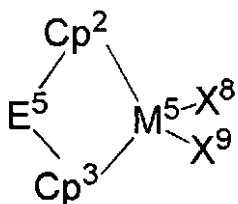
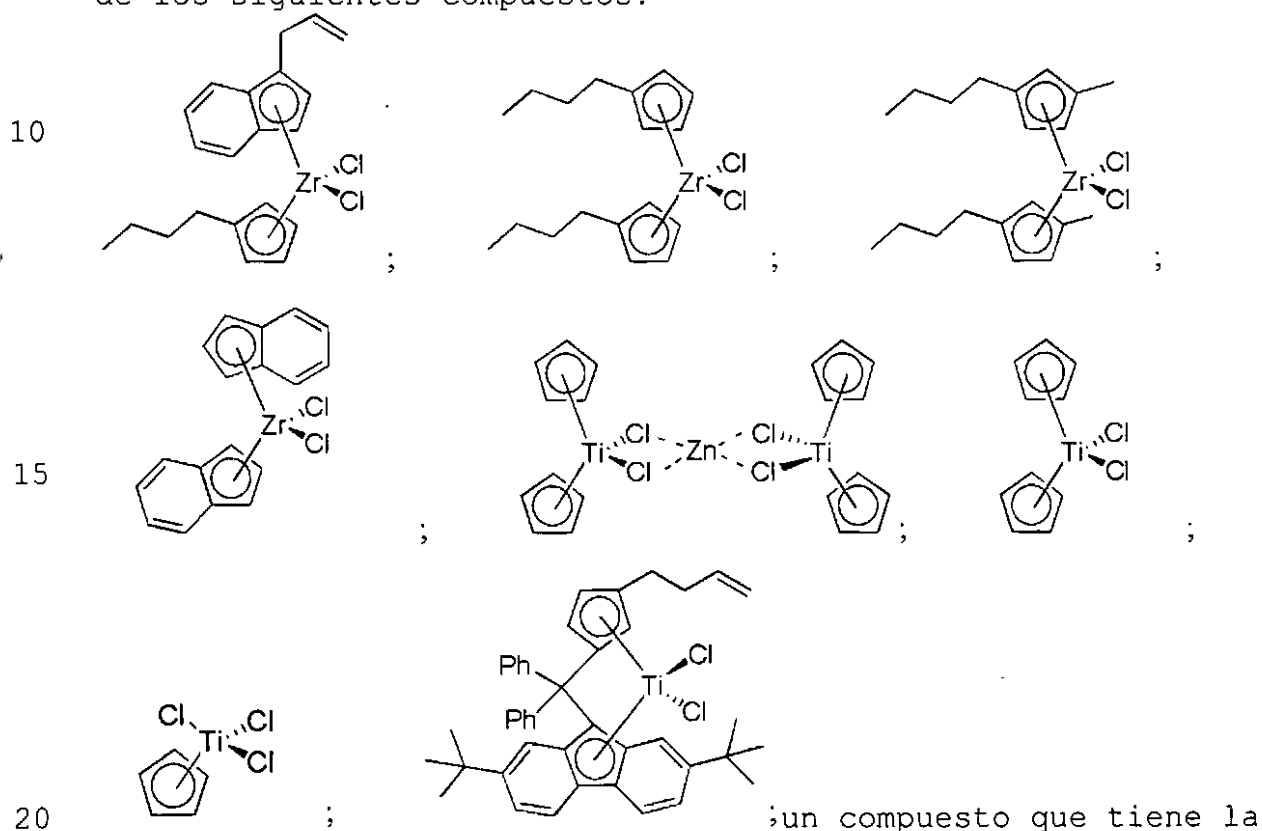
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{CR}^{12B}\text{R}^{13B}-\text{CR}^{12C}\text{R}^{13C}-$, en donde R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{12D}\text{R}^{13D}-\text{SiR}^{12E}\text{R}^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E}

R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

Adicionalmente, la composición catalizadora comprende el componente de catalizador II, que puede comprender uno o más de los siguientes compuestos:



fórmula (E); o cualquier combinación de los mismos, en

donde:

M^5 es Zr o Hf;

X^8 y X^9 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo

000013

hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

Cp^2 y Cp^3 son independientemente un ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^2 y Cp^3 es
5 independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive.

Los polímeros producidos de la polimerización de
10 olefinas usando estos sistemas catalizadores, que resultan en homopolímeros, copolímeros, y similares, se pueden usar para producir varios artículos de manufactura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

15 LA FIG. 1 presenta las estructuras y abreviaturas para ciertos compuestos metalloceno discutidos en la presente.

DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. Al grado
20 que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier 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
25 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,
30 terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y

000020

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
5 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.

10 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
15 ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El hidrógeno en esta descripción puede referirse ya sea a hidrógeno (H_2) el cual se usa en un proceso de polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), el cual puede estar presente en los compuestos metalloceno descritos en la presente. Cuando se usa
20 para denotar un átomo de hidrógeno, el hidrógeno será exhibido como "H", mientras que si el intento es describir el uso del hidrógeno en un proceso de polimerización, simplemente será referido como "hidrógeno".

El término "co-catalizador" se usa generalmente en la
25 presente para referirse a compuestos organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalizadora. Adicionalmente, "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición catalizadora incluyendo, pero no limitado a, compuestos aluminoxanos, organoboro u organoborato, y
30 compuestos iónicos de ionización, como se describe en la

000021

presente, cuando se usa además de un soporte activador. 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
5 término "co-catalizador" se usa para distinguir este componente de la composición catalizadora del(los) compuesto(s) metalloceno.

Los términos "óxido sólido químicamente tratado", "soporte activador", "compuesto óxido sólido tratado", y
10 similares, se usan para indicar un sólido, óxido inorgánico de porosidad relativamente alta, que puede exhibir comportamiento 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
15 típicamente es un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Por consiguiente, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender 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
20 químicamente tratado comprende al menos un compuesto óxido sólido ácido. 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
25 presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado. El término "activador", como se usa en la presente, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente metalloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente
30 metalloceno y un componente que proporciona un ligando activable

000022

(por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metalloceno, cuando el compuesto metalloceno no comprende ya tal ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa sin considerar el mecanismo de activación actual. Los activadores
 5 ilustrativos incluyen compuestos soportes activadores, aluminóxanos, organoboro u organoborato, y similares. Los compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos de ionización generalmente son referidos como activadores si se usan en una composición catalizadora en la cual un soporte
 10 activador no está presente. Si la composición catalizadora contiene un soporte activador, entonces el aluminóxano, organoboro u organoborato, y materiales iónicos de ionización son típicamente referidos como co-catalizadores.

El término "compuesto fluoroorgano boro" se usa en la
 15 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.
 20 Los materiales de estos tipos son generalmente y colectivamente referidos como "compuestos organoboro u organoborato".

El término "metalloceno", como se usa en la presente, describe un compuesto que comprende al menos una porción tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde las porciones
 25 η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto esta invención
 30 comprende ligandos parcialmente saturados tales como

tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, y similares. En algunos contextos, el
5 metaloceno es referido simplemente como el "catalizador", en la misma forma el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse a, por ejemplo, un compuesto organoaluminio.

Los términos "composición catalizadora", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador", y similares, no dependen del
10 producto actual o composición que resulta del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalizador reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, los compuestos metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar la
15 mezcla precontactada, o el activador (por ejemplo, soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalizadora", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como también cualquier
20 producto que pueda resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto es inclusive de sistema o composiciones catalizadoras tanto heterogéneas como homogéneas.

El término "producto de contacto" se usa en la presente para describir composiciones en donde los componentes se ponen en
25 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
30 composiciones descritas en la presente. La combinación 000002/

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 reaccionen entre si. De manera similar, el término "puesta en contacto" se usa en la presente para referirse a materiales los cuales se pueden combinar, mezclar, formar en pasta aguada, disolver, reaccionar, tratar, o de otra manera poner en contacto en alguna otra manera.

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 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 metalloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de 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 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 precontactado, una vez que hace contacto con los compuestos

000025

metaloceno y el monómero de olefina, reacciones 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
5 organoaluminio precontactado se describe comprendiendo un compuesto organoaluminio que se usa para preparar la mezcla precontactada.

Adicionalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuestos metaloceno y compuestos organoaluminio,
10 antes del contacto de esta mezcla con unos soportes activadores. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuestos metaloceno, monómeros de olefina, y soportes activadores, antes que esta mezcla sea puesta en contacto con el compuesto o compuesto co-catalizadores de organoaluminio.

15 De manera similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto por un segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes de
20 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
25 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 óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, el componente adicional agregado para integrar la mezcla postcontactada puede
30 ser un óxido sólido químicamente tratado (uno o más de uno), y

000026

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
5 distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y aquel componente después que la mezcla de ha preparado.

Aunque cualquiera de los métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la
10 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
15 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
20 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.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general o específica presentada
25 también abarca todos los isómeros, regioisómeros, y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se establezca de otra manera. De manera similar, a menos que se establezca de otra manera, la estructura genera o específica también abarca todos
30 los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos si

000327

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 relaciones de peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, 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 de C_1 a C_{12} , o en un lenguaje alternativo que tiene desde 1 a 12 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, 10, 11, o 12 átomos de carbono, así como 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).

De manera similar, otro ejemplo representativo sigue para la relación molar del componente de catalizador I al

000028

componente de catalizador II en una composición catalizadora proporcionada en un aspecto de esta invención. Por una descripción que la relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II está en un intervalo desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, los Solicitantes intentan citar que la relación molar puede ser aproximadamente 7:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 11:1, aproximadamente 12:1, aproximadamente 13:1, aproximadamente 14:1, aproximadamente 15:1, aproximadamente 16:1, aproximadamente 17:1, aproximadamente 18:1, aproximadamente 19:1, aproximadamente 20:1, aproximadamente 21:1, aproximadamente 22:1, aproximadamente 23:1, aproximadamente 24:1, aproximadamente 25:1, aproximadamente 26:1, aproximadamente 27:1, aproximadamente 28:1, aproximadamente 29:1, aproximadamente 30:1, aproximadamente 31:1, aproximadamente 32:1, aproximadamente 33:1, aproximadamente 34:1, aproximadamente 35:1, aproximadamente 36:1, aproximadamente 37:1, aproximadamente 38:1, aproximadamente 39:1, aproximadamente 40:1, aproximadamente 41:1, aproximadamente 42:1, aproximadamente 43:1, aproximadamente 44:1, aproximadamente 45:1, aproximadamente 46:1, aproximadamente 47:1, aproximadamente 48:1, aproximadamente 49:1, o aproximadamente 50:1. Adicionalmente, la relación molar puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1 (por ejemplo, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1), y esta también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 7:1 y aproximadamente 50:1 (por ejemplo, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 15:1 o desde aproximadamente 20:1 a aproximadamente 30:1). Igualmente, todos los otros intervalos descritos en la presente se deberán interpretar en una manera

000029

similar a estos dos ejemplos.

Los Solicitantes se reservan el derecho de proveer o 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 medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia de la que los Solicitantes pueden no estar consientes 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, 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 consientes al momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "uno", "el", etc., 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", "un compuesto organoaluminio", o "un compuesto metalloceno" se entiende que abarca un, soporte activador, compuesto organoaluminio, o compuesto metalloceno, respectivamente.

Mientras que las composiciones y métodos se describen en términos de "comprender" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente de" o "consistir de" los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención

000030

puede comprender; alternatively, puede consistir esencialmente de; o alternatively, puede consistir de; (i) componente de catalizador I, (ii) componente de catalizador II, (iii) un soporte activador, y (iv) un compuesto organoaluminio.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se dirige generalmente a 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 usando estas resinas poliméricas. En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización de olefina, el proceso comprende:

15 poner en contacto una 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 la composición catalizadora comprende el
20 componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador (por ejemplo, soporte activador y, opcionalmente, un compuesto organoaluminio), y

en donde una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es al menos 10% más grande que una
25 cantidad de un polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II.

En otro aspecto, se proporciona un proceso de polimerización de olefina y, en este aspecto, el proceso
30 comprende:

000038

poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina,

5 en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador (por ejemplo, un soporte activador y, opcionalmente, un compuesto organoaluminio), y

10 en donde un peso molecular de peso promedio (Mw) del polímero de olefina producido por el proceso es al menos 10% más grande que un peso molecular de peso promedio (Mw) de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II.

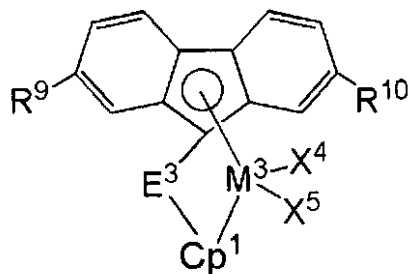
15 COMPONENTE DE CATALIZADOR I

En procesos de polimerización de la presente invención, la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I. Generalmente, el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno puenteado que comprende al menos un grupo fluorenilo, por ejemplo, un grupo fluorenilo y un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo y un grupo indenilo, dos grupos fluorenilo, etc. En algunos aspectos de esta invención, el componente de catalizador I puede comprender:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

25 un compuesto que tiene la fórmula (D); o

cualquier combinación de los mismos.



La fórmula (C) es ; en donde:

M^3 es Zr o Hf;

X^4 y X^5 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^3 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

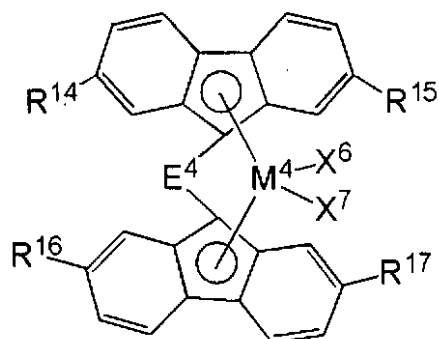
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

000033



La fórmula (D) es

; en donde:

M^4 es Zr o Hf;

X^6 y X^7 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en donde R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

000034

R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

A menos que se especifique de otra manera, las fórmulas (C) y (D) anteriores, cualesquiera otras fórmulas estructurales descritas en la presente, y cualesquiera especies de metalloceno descritas en la presente no se diseñan para mostrar 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 abarcan por estas fórmulas y/o estructuras.

Hidrocarbilo se usa en la presente para especificar un 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 sustituidos, lineales y/o ramificados de los mismos. A menos que se especifique de otra manera, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Un grupo hidrocarbiloóxido, por lo tanto, se usa genéricamente para incluir grupos tanto alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (es decir, grupos hidrocarbiloóxido) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, 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

000035

manera, los grupos hidrocarbamilamino de esta invención comprenden hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo, grupos alquenilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, y similares, los cuales tienen hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo ilustrativos pueden incluir trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbiloóxido, hidrocarbamilamino, e hidrocarbilsililo pueden tener hasta 12 átomos de carbono; alternativamente, hasta 10 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquilo y grupos alquenoilo descritos en la presente se proponen para incluir todos los isómeros estructurales, lineales o 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 término butilo se entiende que incluye n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etcétera. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2 etil hexilo y 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, decilo, y similares. Los ejemplos ilustrativos de grupos alquenoilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares. El grupo alquenoilo

000035

puede ser un grupo alquenilo terminal, pero esto no es un requerimiento. Por ejemplo, los sustituyentes de grupo alquenilo específicos pueden incluir, pero no se limitan a, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 3-metil-3-butenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,1-dimetil-4-pentenilo, y similares.

En esta descripción, arilo se entiende que incluye 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. Por lo tanto, los ejemplos no limitantes de tales porciones "arilo" que se pueden usar en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. A menos que se especifique de otra manera, cualquier porción arilo sustituido usada en la presente se entiende que incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolil se entiende que incluye cualquier posición sustituyente posible, es decir, orto, meta, o para.

En la fórmula (C), M^3 es Zr o Hf. X^4 y X^5 independientemente pueden ser F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbiloamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

X^4 y X^5 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X^4 y X^5

000037

independientemente son Cl, bencilo, fenilo, o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^4 y X^5 independientemente son bencilo, fenilo, o metilo. Aún, en otro aspecto, tanto X^4 como X^5 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^4 como X^5 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^4 como X^5 pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^4 como X^5 pueden ser metilo.

En la fórmula (C), E^3 es un grupo de puenteo. De conformidad con un aspecto de esta invención, E^3 puede ser un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Los grupos cíclicos incluyen porciones cicloalquilo y cicloalquenilo y tales porciones incluyen, pero no se limitan a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, y similares. Por ejemplo, E^3 puede ser una porción ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos sustituidos por heteroátomo se pueden formar con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Mientras que estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros, o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^3 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7A} y R^{8A} independientemente pueden ser H o un grupo alquilo, alquenilo (por ejemplo, un alquenilo terminal), o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes ilustrativos de porciones "arilo" adecuadas para R^{7A} y/o R^{8A} incluyen fenilo,

000338

tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. En un aspecto, R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, 5 decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, o bencilo. En otro aspecto, R^{7A} y R^{8A} son los mismos, y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o fenilo. En aún otro aspecto, al menos uno de R^{7A} y R^{8A} es fenilo. En aún otro aspecto, al menos 10 uno de R^{7A} y R^{8A} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 6 átomos de carbono.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^3 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo 15 hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} independientemente pueden ser H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} independientemente pueden ser 20 H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, o pentenilo; alternativamente, R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} independientemente pueden ser H, metilo, o etilo; alternativamente, R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} pueden ser H; o alternativamente, R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} pueden ser metilo.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^3 25 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} independientemente 30 pueden ser H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6

átomos de carbono; alternativamente, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, o pentenilo; alternativamente, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} independientemente pueden ser H, metilo, o etilo; 5 alternativamente, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} pueden ser H; o alternativamente, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} pueden ser metilo.

R^9 y R^{10} en el grupo fluorenilo en la fórmula (C) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, tiene hasta 12 átomos de 10 carbono. Por consiguiente, R^9 y R^{10} independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^9 y R^{10} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t- 15 butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^9 y R^{10} son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^9 como R^{10} pueden ser H o, alternativamente, tanto R^9 como R^{10} pueden ser t-butilo.

En la fórmula (C), Cp^1 es un ciclopentadienilo o 20 indenilo. Frecuentemente, Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo. Cualquier sustituyente en Cp^1 puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o alternativamente, cualquier sustituyente puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 12 átomos de 25 carbono. Los sustituyentes posibles en Cp^1 pueden incluir H, por lo tanto esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, indenilo parcialmente saturado, y similares.

En un aspecto, Cp^1 no tiene sustituciones adicionales 30 diferentes de aquellas mostradas en la fórmula (C), por ejemplo,

000040

ningún sustituyente diferente del grupo de puenteo E^3 . En otro aspecto, Cp^1 puede tener uno o dos sustituyentes, y cada sustituyente independientemente es H o un grupo alquilo, alquenoilo, alquilsililo, o alqueniilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Aún, en otro aspecto, Cp^1 puede tener un sustituyente único H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, o octenilo.

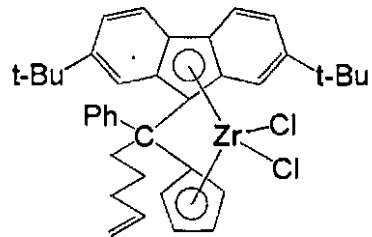
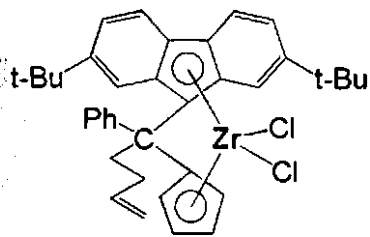
De conformidad con un aspecto de esta invención, X^4 y X^5 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, mientras que R^9 y R^{10} independientemente pueden ser H o t-butilo, y Cp^1 ya sea no tiene sustituyentes adicionales o Cp^1 puede tener un sustituyente único seleccionado de H o un grupo alquilo, alquenoilo, alquilsililo, o alqueniilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono. En estos y otros aspectos, E^3 puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; alternativamente, E^3 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, o bencilo; alternativamente, E^3 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o metilo; o alternativamente, E^3 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o metilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos ansa-metaloceno que tienen la fórmula (C) que son adecuados para uso en el componente de catalizador I incluyen, pero no se limitan a,

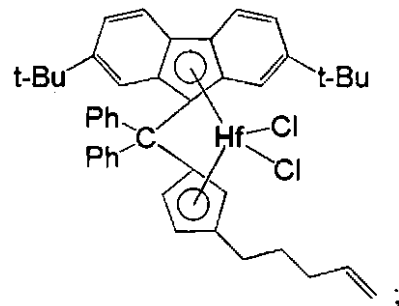
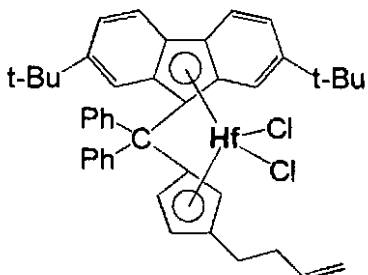
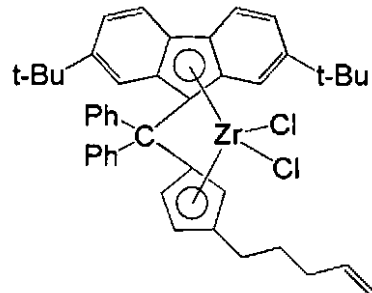
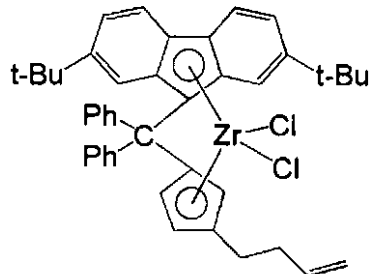
000041

los siguientes (Ph = fenilo; Me = metilo; y t-Bu = terc-butilo):

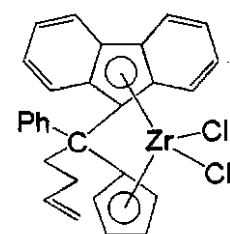
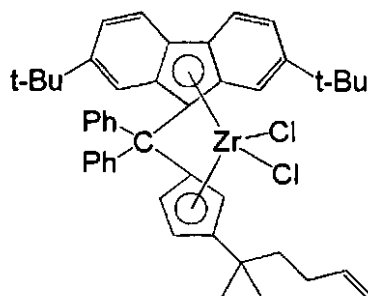
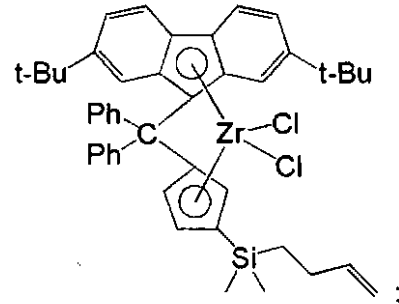
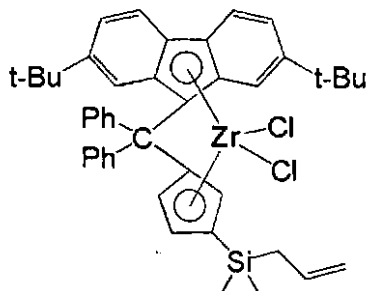
5



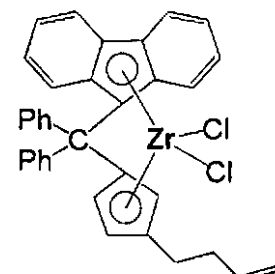
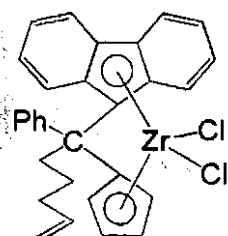
10



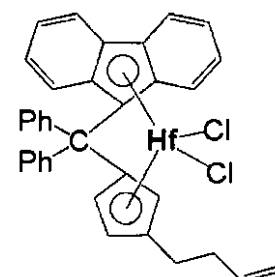
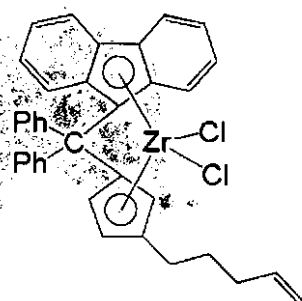
20



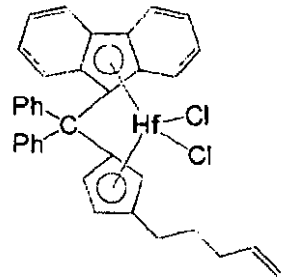
25



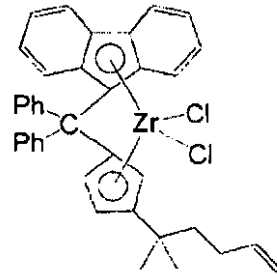
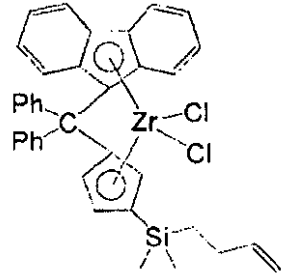
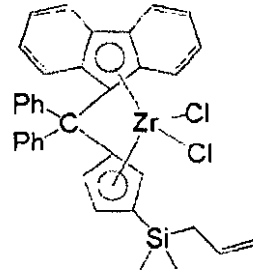
30



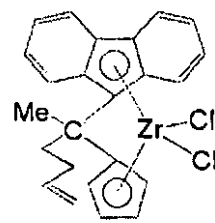
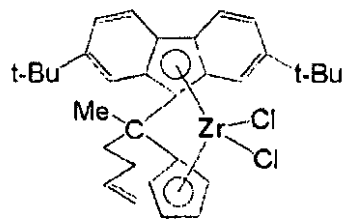
000042



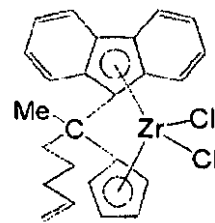
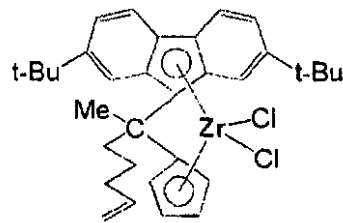
5



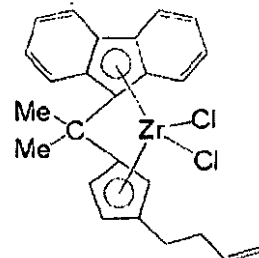
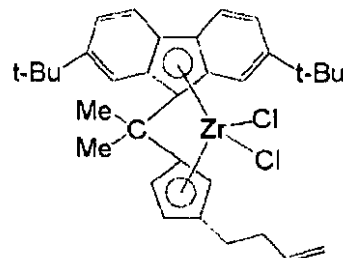
10



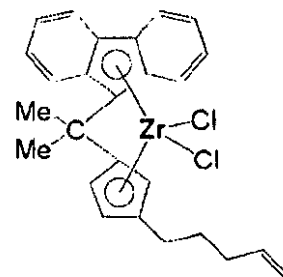
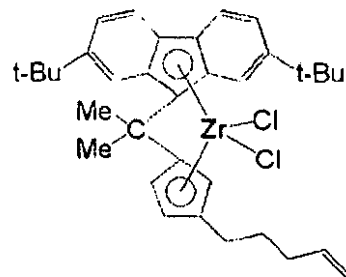
15



20

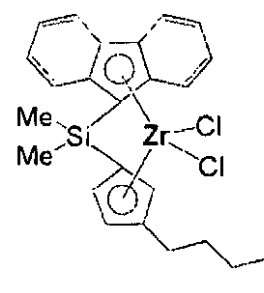
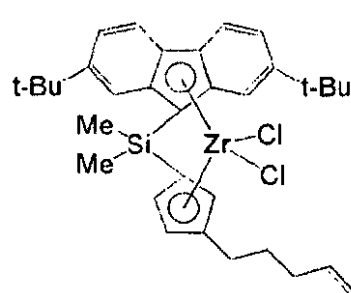
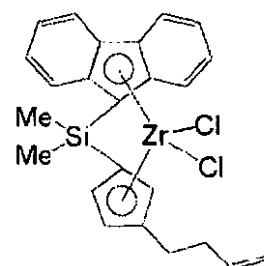
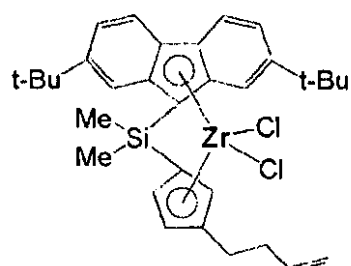
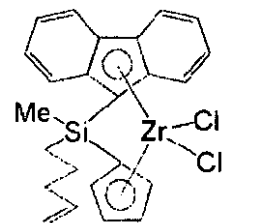
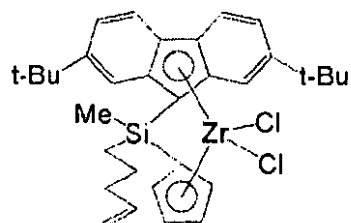
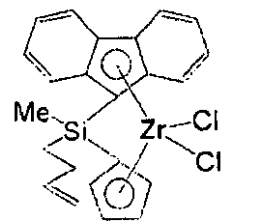
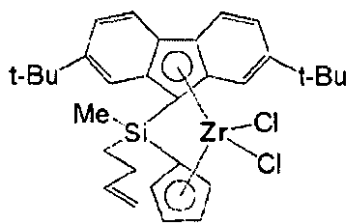
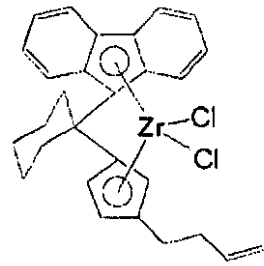
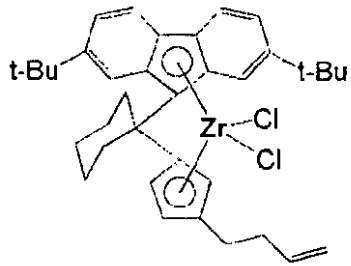
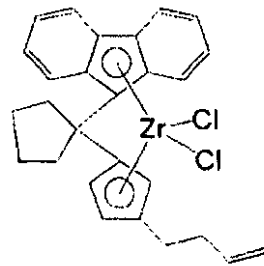
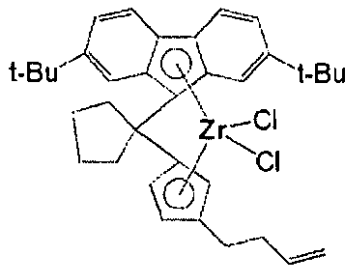


25

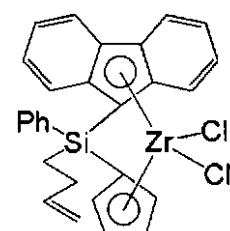
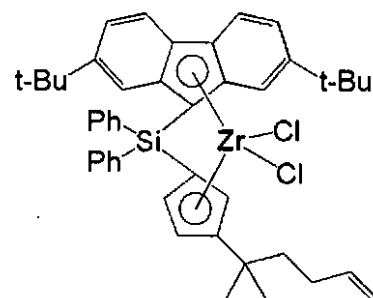
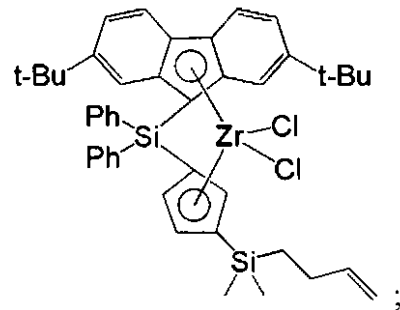
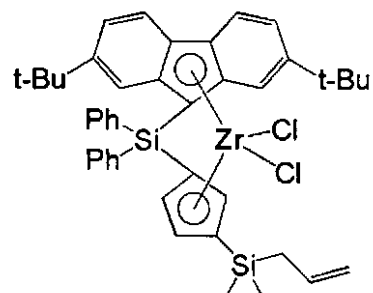
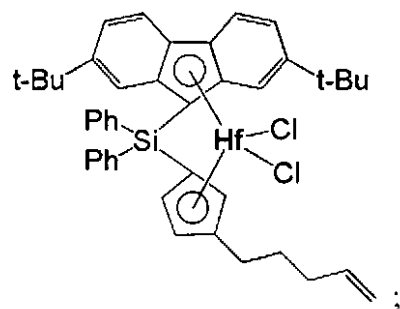
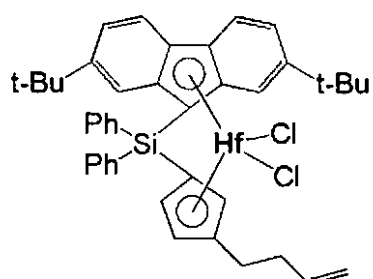
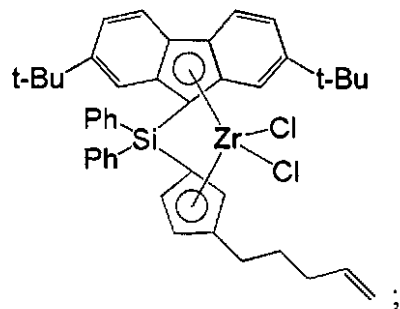
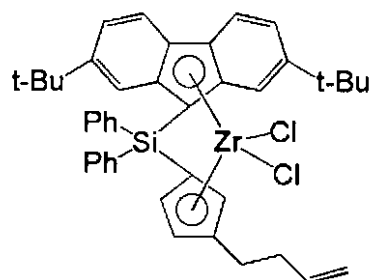
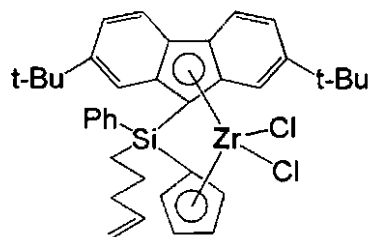
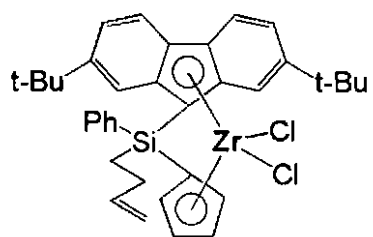


30

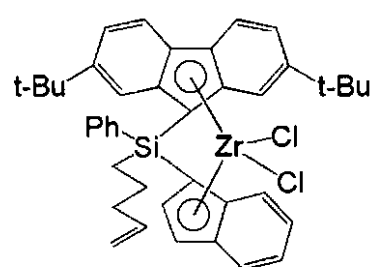
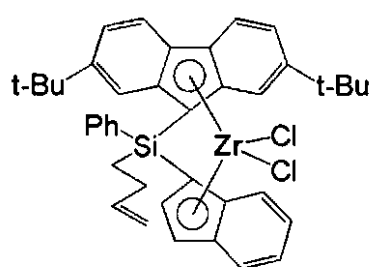
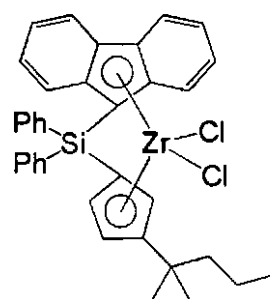
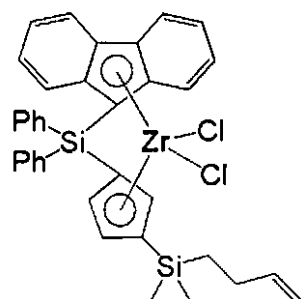
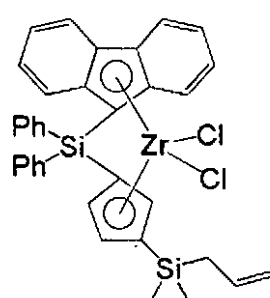
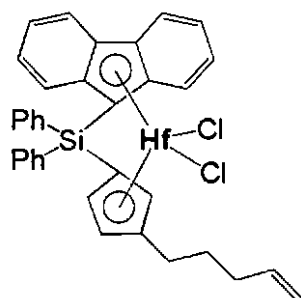
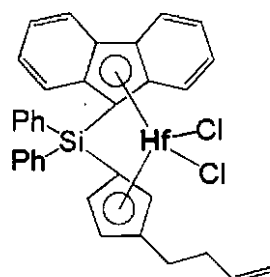
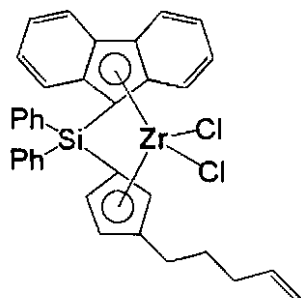
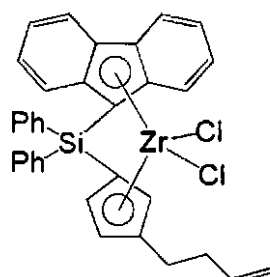
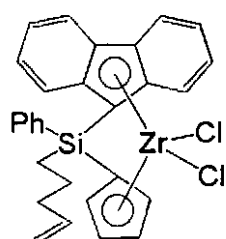
000043



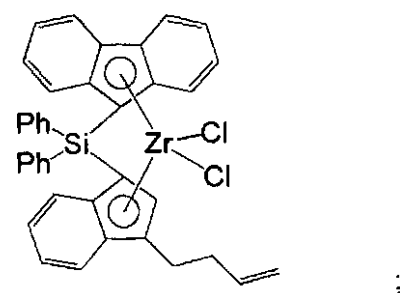
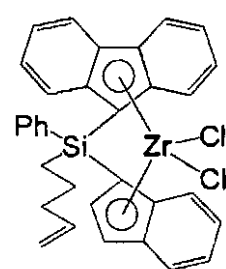
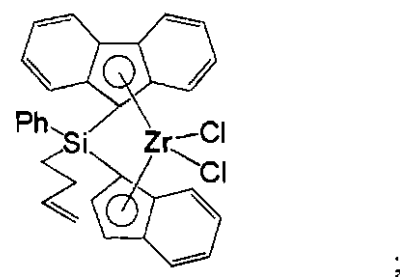
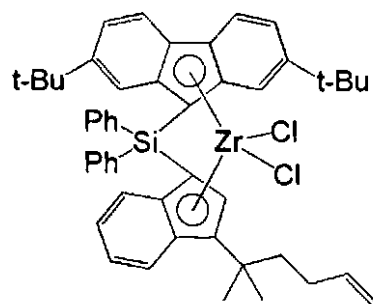
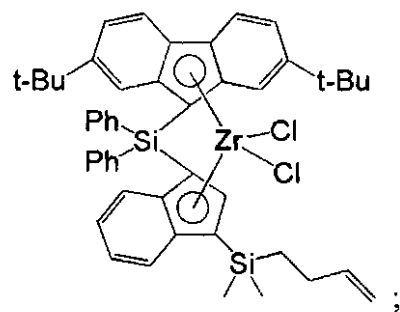
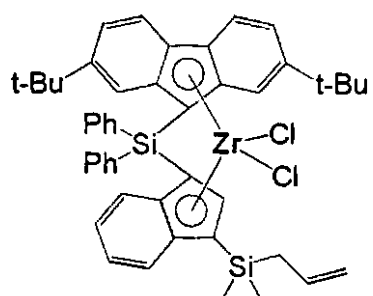
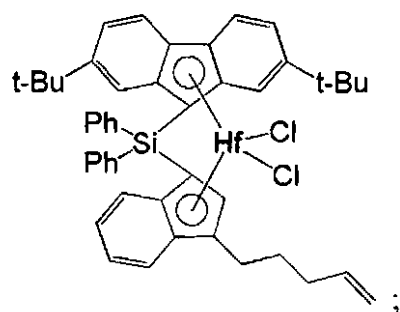
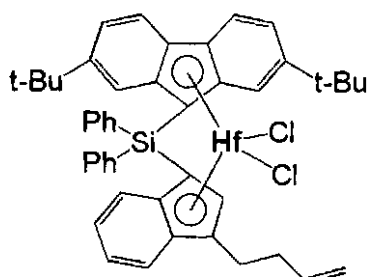
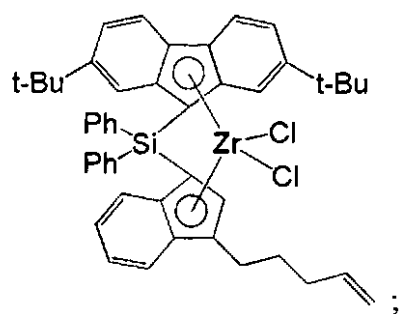
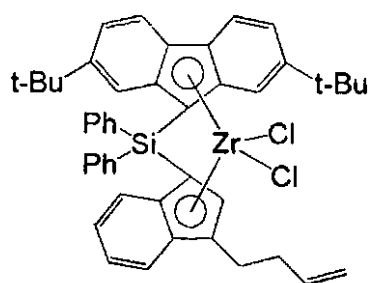
000044



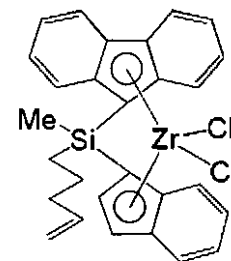
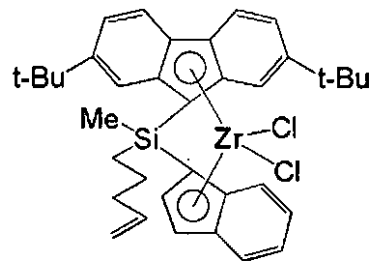
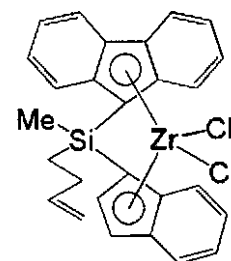
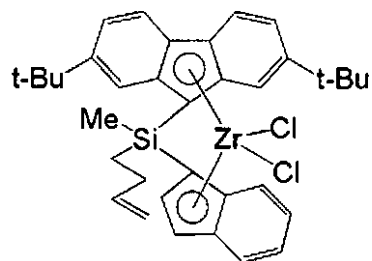
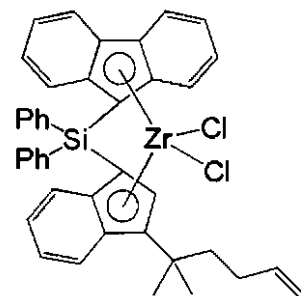
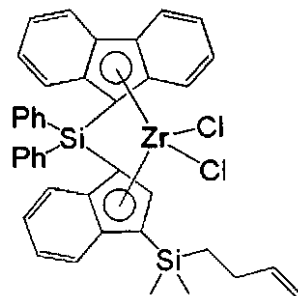
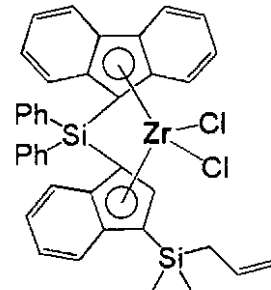
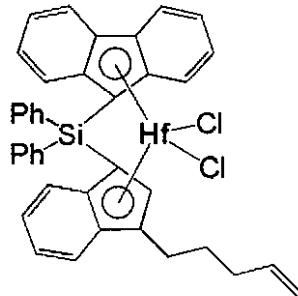
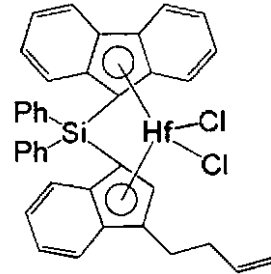
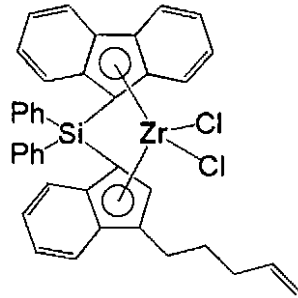
000045



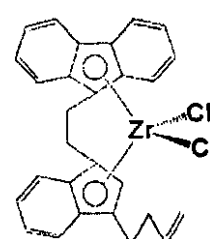
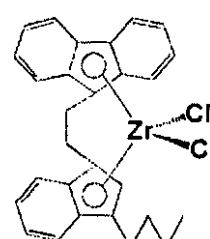
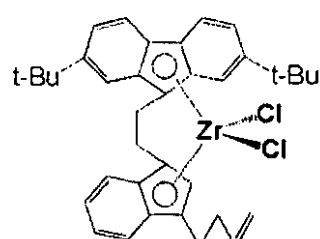
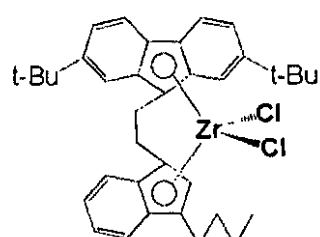
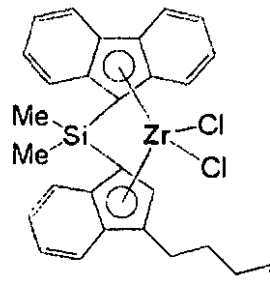
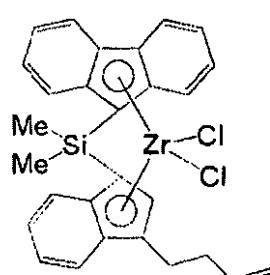
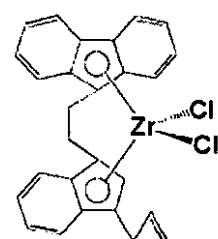
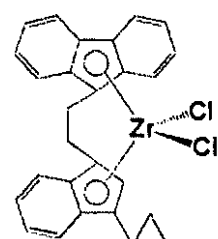
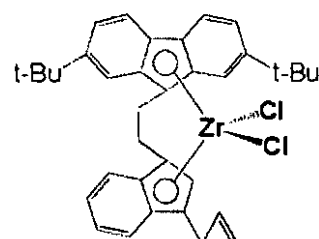
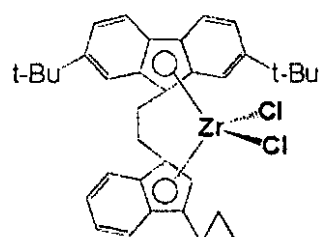
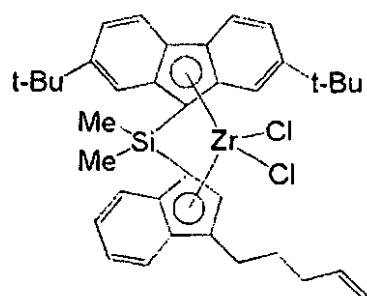
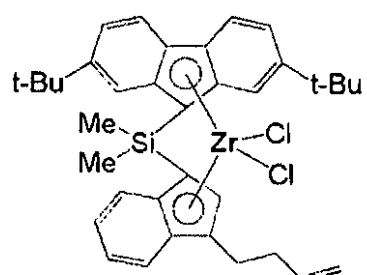
000046



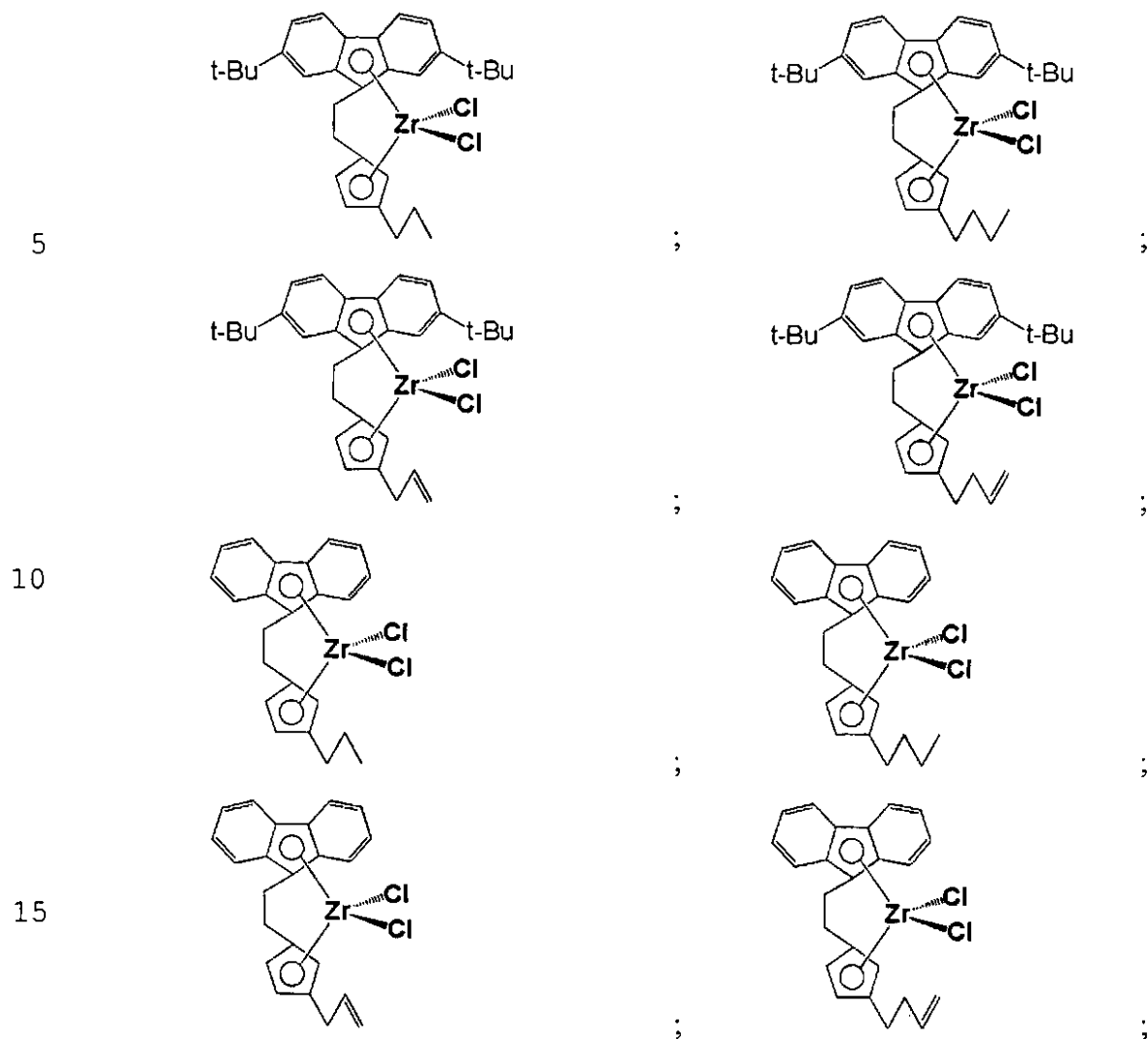
000047



000343



000049



y similares, o cualquier combinación de los mismos.

En la fórmula (D), M^4 es Zr o Hf. X^6 y X^7 independientemente pueden ser F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbiloamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

X^6 y X^7 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X^6 y X^7 independientemente son Cl, bencilo, fenilo, o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^6 y X^7

000050

independientemente son bencilo, fenilo, o metilo. Aún, en otro aspecto, tanto X^6 como X^7 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser fenilo; o
 5 alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser metilo.

En la fórmula (D), E^4 es un grupo de puenteo. De conformidad con un aspecto de esta invención, E^4 puede ser un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 12 átomos de
 10 carbono. Los grupos cíclicos incluyen porciones cicloalquilo y cicloalquenilo y tales porciones pueden incluir, pero no se limitan a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, y similares. Por ejemplo, E^4 puede ser una porción ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos
 15 sustituidos por heteroátomo pueden ser formados con heteroátomos nitrógeno, oxígeno o azufre. Mientras que estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros, o 7 miembros en
 20 algunos aspectos de esta invención.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^4 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o,
 25 alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12A} y R^{13A} independientemente pueden ser H o un grupo alquilo, alquenilo (por ejemplo, un alquenilo terminal), o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes ilustrativos de porciones
 30 "arilo" adecuadas para R^{12A} y/o R^{13A} incluyen fenilo, tolilo,

000051

bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. En un aspecto, R^{12A} y R^{13A} independientemente pueden ser un grupo alquilo, alquenilo terminal, o arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. En otro
 5 aspecto, R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo; pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, o bencilo. En todavía otro aspecto, R^{12A} y R^{13A} son los mismos, y son
 10 metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o fenilo. En aún otro aspecto, al menos uno de R^{12A} y R^{13A} es fenilo y/o al menos uno de R^{12A} y R^{13A} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^4
 15 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en donde R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} independientemente pueden ser H o un grupo alquil
 20 o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, o pentenilo; alternativamente, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, o
 25 butilo; alternativamente, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} independientemente pueden ser H, metilo, o etilo; alternativamente, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} pueden ser H; o alternativamente, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} pueden ser metilo.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E^4
 30 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{Si}R^{12D}R^{13D}-\text{Si}R^{12E}R^{13E}-$
 000052

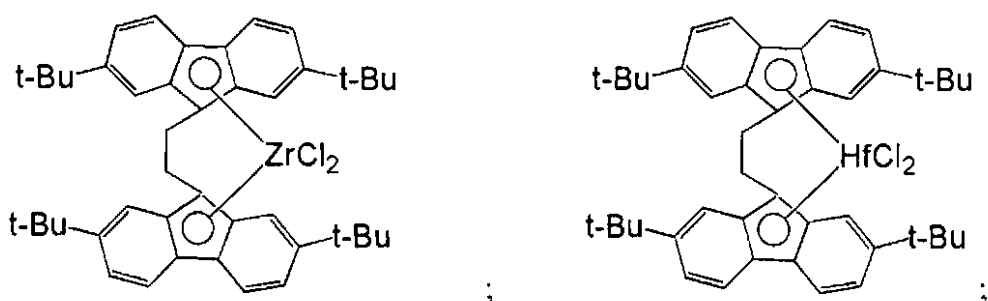
en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, o pentenilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, o butilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, o etilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} pueden ser H; o alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} pueden ser metilo.

R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} en los grupos fluorenilo en la fórmula (D) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} pueden ser H o, alternativamente, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} puede ser t-butilo.

Se contempla que X^6 y X^7 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo en la fórmula (D), y R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} independientemente pueden ser H o t-butilo. En estos y otros aspectos, E^4 puede ser ciclopentilo o ciclohexilo;

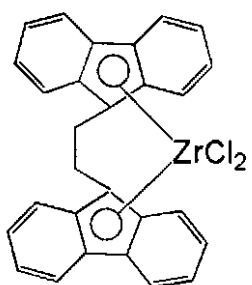
alternativamente, E^4 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, o bencilo; alternativamente, E^4 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en donde R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o metilo; o alternativamente, E^4 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o metilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos ansa-metaloceno que tienen la fórmula (D) que son adecuados para uso en el componente de catalizador I incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



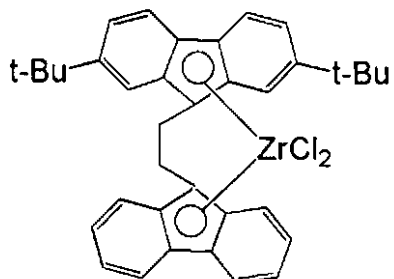
000054

5



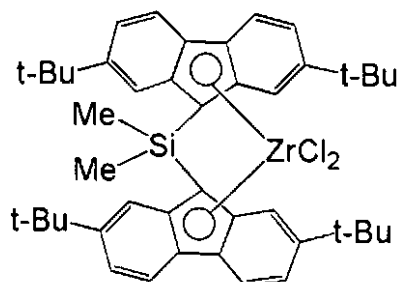
;

10



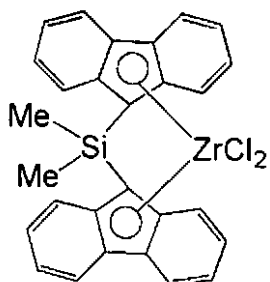
;

15



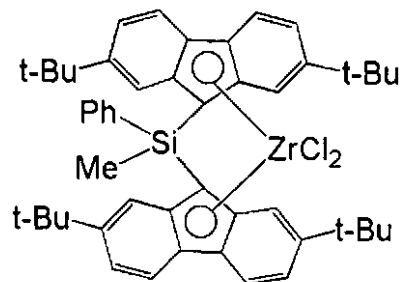
;

20



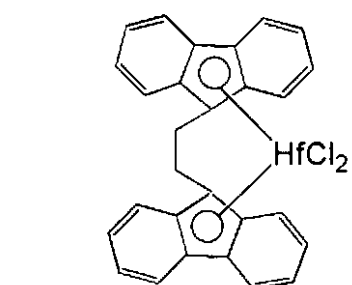
;

25

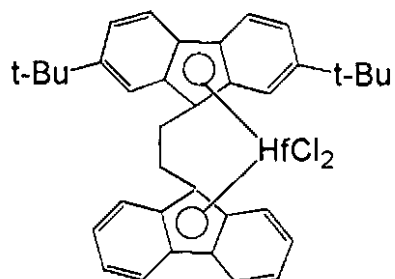


;

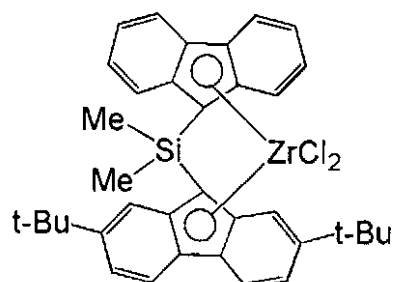
30



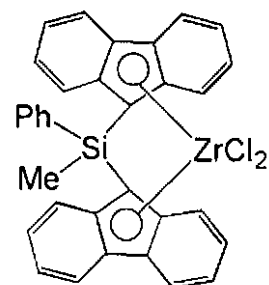
;



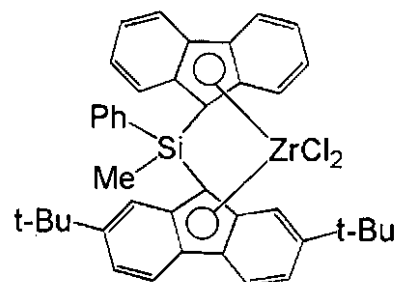
;



;



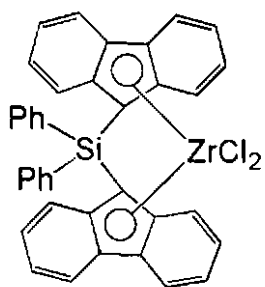
;



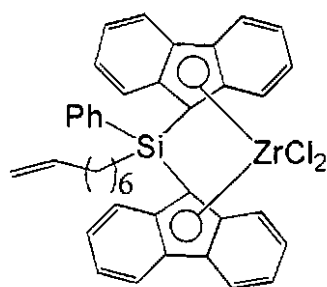
;

000055

5

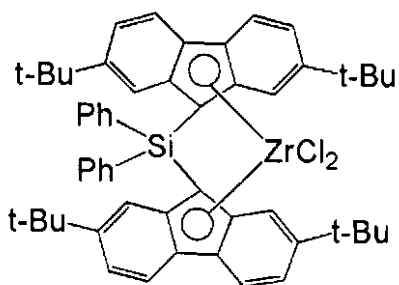


;

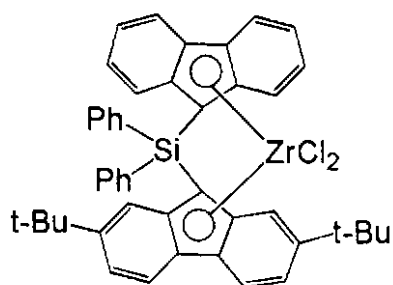


;

10

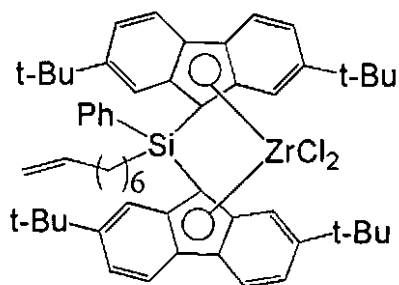


;

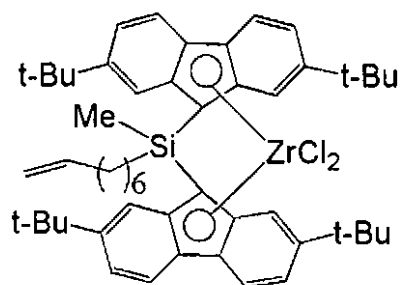


;

15

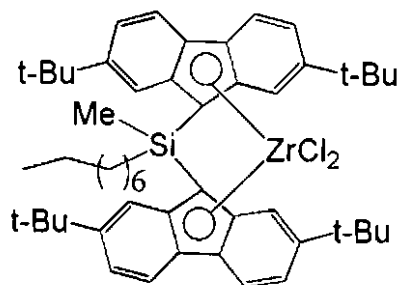


;

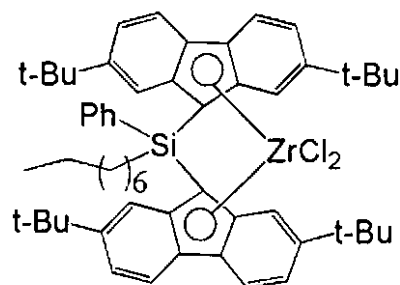


;

20

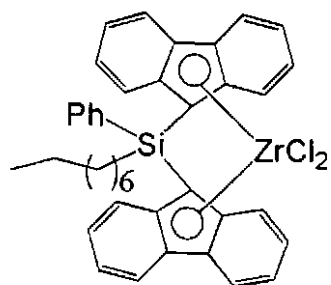


;

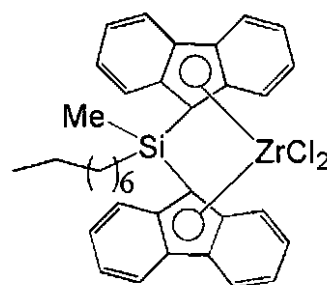


;

25



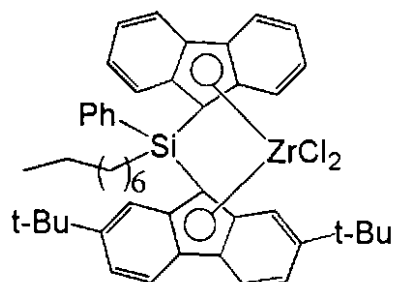
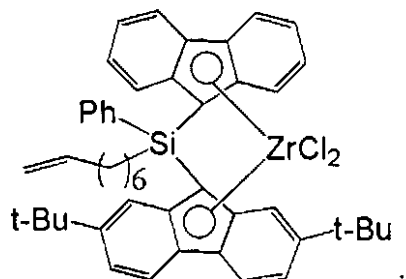
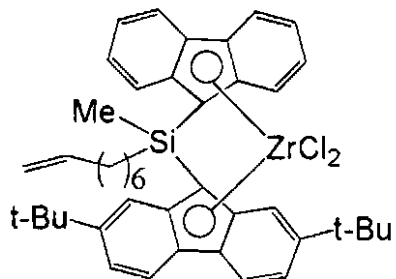
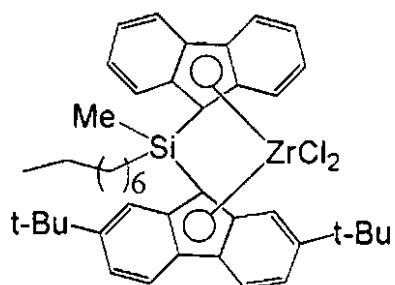
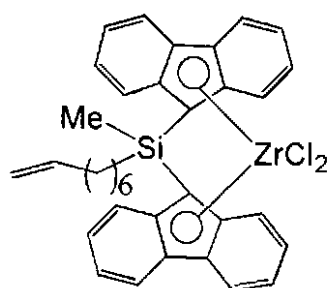
;



;

30

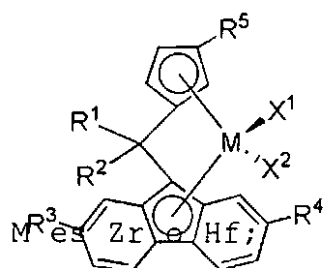
000056



; y similares, o cualquier combinación

de los mismos.

De conformidad con un aspecto de esta invención, el
 20 componente de catalizador I puede comprender un compuesto
 metaloceno puenteado que tiene la fórmula (A). La fórmula (A) es



(A), en donde:

X^1 y X^2 son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo,
 fenilo, o metilo;

R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo,
 alquenoilo, o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

30 R^3 y R^4 son independientemente H o un grupo alquilo que

000057

tiene hasta 12 átomos de carbono; y

R^5 es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

En la fórmula (A), M es Zr o Hf, y X^1 y X^2 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X^1 y X^2 independientemente son Cl, bencilo, fenilo, o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente son bencilo, fenilo, o metilo. Aún, en otro aspecto, tanto X^1 como X^2 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^1 como X^2 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^1 como X^2 pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^1 como X^2 pueden ser metilo.

Los sustituyentes R^1 y R^2 en el átomo de puenteo de carbono son independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo, o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^1 y R^2 independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, tolilo, o naftilo, y similares. De conformidad con un aspecto de la presente invención, R^1 y R^2 son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, bencilo, o fenilo. En otro aspecto, R^1 y R^2 son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo. En todavía otro aspecto, R^1 y R^2 son independientemente fenilo, bencilo, o tolilo. En aún otro aspecto, R^1 y R^2 independientemente son H, metilo, propenilo, butenilo, pentenilo, fenilo, o bencilo.

Los sustituyentes en los grupos ciclopentadienilo y

000058

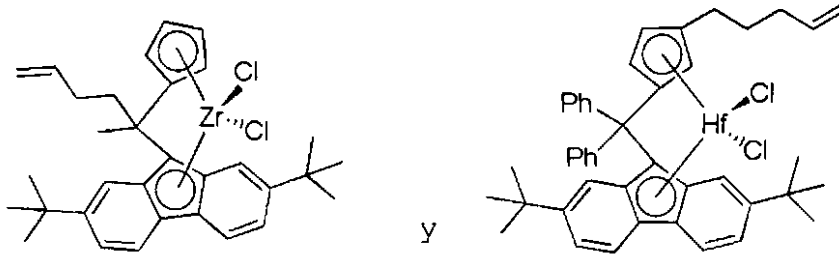
fluorenilo pueden incluir H. En el grupo fluorenilo, R^3 y R^4 son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^3 y R^4 independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 5 octilo, nonilo, o decilo, y similares. En algunos aspectos, R^3 y R^4 son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^3 y R^4 son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^3 como R^4 pueden ser H o, alternativamente, tanto R^3 como R^4 pueden ser t- 10 butilo.

En el grupo ciclopentadienilo, R^5 es H o un grupo alquilo o alqueno que tiene hasta 12 átomos de carbono. R^5 puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, 15 propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Frecuentemente, R^5 es H, metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo. En otros aspectos, R^5 es H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo; o alternativamente, R^5 es 20 etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, o heptenilo.

En otro aspecto, al menos uno de R^1 , R^2 , y R^5 en la fórmula (A) es un grupo alqueno, tal como, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Al menos uno de R^1 , 25 R^2 , y R^5 puede ser propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenil en algunos aspectos de esta invención.

Los ejemplos no limitantes de compuestos metalloceno puenteados adecuados que tienen la fórmula (A) incluyen las siguientes estructuras (estos compuestos son abreviados como MET- 30 I-A y MET-I-B, respectivamente, en la FIG. 1):

000053

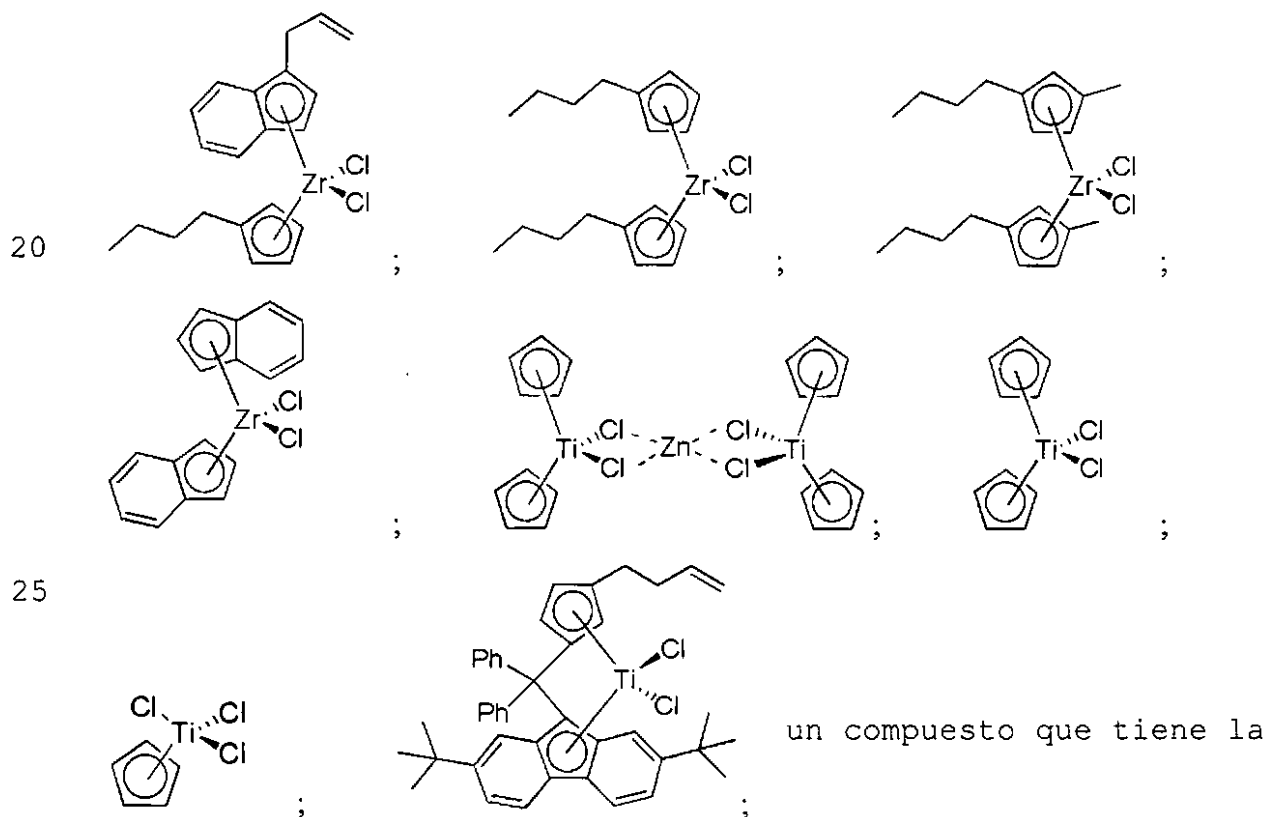


5

Los métodos para producir compuestos metaloceno
puenteados los cuales se pueden emplear en algunos aspectos de
esta invención se describen en las Patentes de Estados Unidos
Nos. 5,498,581, 7,226,886, 7,312,283, 7,456,243, 7,468,452, y
10 7,517,939, las descripciones de las cuales se incorporan en la
presente para referencia en su totalidad.

COMPONENTE DE CATALIZADOR II

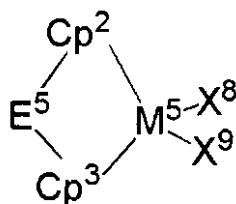
En los procesos de polimerización de la presente
invención, la composición catalizadora comprende el componente de
15 catalizador II. El componente de catalizador II puede comprender:



25

30

000060



5 fórmula (E); y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Con la excepción del compuesto que tiene la fórmula (E), estos compuestos metalloceno se ilustran en la FIG. 1 y se proporcionan con abreviaturas MET-II-A a MET-II-H, respectivamente. Estos compuestos pueden ser producidos usando cualquier método adecuado, incluyendo aquellos descritos en las Patentes de Estados Unidos Nos. 7,199,073, 7,226,886, y 7,517,939, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad. Por ejemplo, MET-II-E puede ser producido vía una reducción de zinc de MET-II-F.

En la fórmula (E), M^5 es Zr o Hf;

X^8 y X^9 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

Cp^2 y Cp^3 son independientemente un ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^2 y Cp^3 es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive.

En la fórmula (E), M^5 puede ser Zr o Hf, mientras que X^8 y X^9 independientemente pueden ser F; Cl; Br; I; metilo; bencilo;

000061

fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbiloamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener
 5 hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

X^8 y X^9 independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X^8 y X^9 independientemente son Cl, bencilo, fenilo, o metilo en un aspecto de esta
 10 invención. En otro aspecto, X^8 y X^9 independientemente son bencilo, fenilo, o metilo. Aún, en otro aspecto, tanto X^8 como X^9 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser metilo.

15 En la fórmula (E), Cp^2 y Cp^3 son independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo. Frecuentemente, Cp^2 y Cp^3 son cada uno un grupo ciclopentadienilo o cada uno un grupo indenilo. Cualquier sustituyente en Cp^2 y Cp^3 independientemente puede ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o
 20 alternativamente, cualquier sustituyente puede ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los sustituyentes posibles en Cp^2 y Cp^3 pueden incluir H, por lo tanto esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, indenilo parcialmente saturado, y
 25 similares.

En un aspecto, Cp^2 y Cp^3 no tienen sustituciones diferentes de aquellas mostradas en la fórmula (E), por ejemplo, ningún sustituyente diferente del grupo de puenteo E^5 . En otro aspecto, Cp^2 y/o Cp^3 pueden tener uno o dos sustituyentes, y cada
 30 sustituyente independientemente puede ser H o un grupo

000062

hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo, alquenilo, o arilo. Aún, en otro aspecto, Cp^2 y/o Cp^3 pueden tener uno o dos sustituyentes, y cada sustituyente independientemente puede ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, fenilo, tolilo, o bencilo, mientras que en otros aspectos, cada sustituyente independientemente puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo.

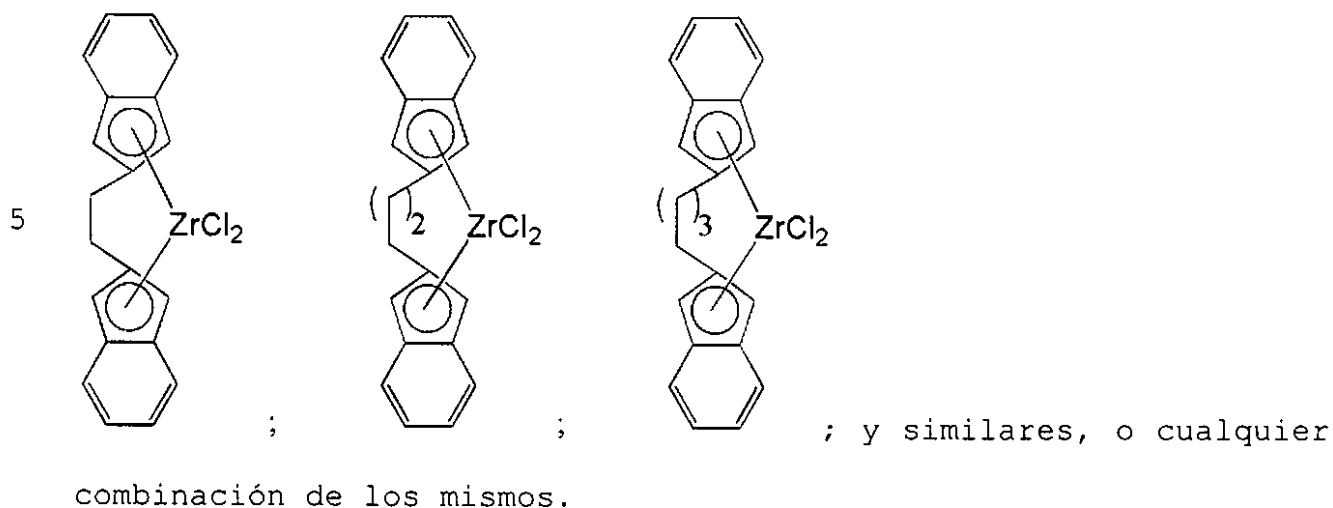
En la fórmula (E), E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive. El número entero n puede ser 3, 4, 5, 6, 7, o 8 en algunos aspectos de esta invención; alternativamente, n puede ser 3, 4, 5, o 6; o alternativamente, n puede ser 3 o 4.

En un aspecto de esta invención, X^8 y X^9 en la fórmula (E) independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, y en algunos aspectos, n puede ser un número entero desde 2 a 8, inclusive; o alternativamente, n puede ser 3, 4, 5, o 6. Adicionalmente, Cp^2 y Cp^3 pueden ser grupos ciclopentadienilo no sustituido o grupos indenilo no sustituido (es decir, excluyendo el grupo de puenteo). Alternativamente, Cp^2 y Cp^3 independientemente pueden ser sustituidos con uno o dos sustituyentes, y estos sustituyentes independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, fenilo, tolilo, o bencilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos metalloceno que tienen la fórmula (E) que son adecuados para uso en el componente

000063.

de catalizador II incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



10 De conformidad con un aspecto de la presente invención, el componente de catalizador II comprende MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, un compuesto que tiene la fórmula (E), o cualquier combinación de los mismos. De conformidad con otro aspecto de la presente invención, el componente de catalizador II

15 comprende MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, un compuesto que tiene la fórmula (E), o cualquier combinación de los mismos. De conformidad con todavía otro aspecto de la presente invención, el componente de catalizador II comprende MET-II-A. De conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el

20 componente de catalizador II comprende MET-II-B; alternativamente, comprende MET-II-C; alternativamente, comprende MET-II-D; alternativamente, comprende MET-II-E; alternativamente, comprende MET-II-F; alternativamente, comprende MET-II-G; alternativamente, comprende MET-II-H; o alternativamente,

25 comprende un compuesto que tiene la fórmula (E).

SOPORTE ACTIVADOR

La presente invención abarca varias composiciones catalizadoras que contienen un activador, el cual puede ser un

30 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 capas, o cualquiera combinación de los mismos.

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 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, aluminoxanos, 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 este 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

000065

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
5 tratados y químicamente tratados es comparando las actividades de 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
10 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.

15 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
20 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.
25 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.

30 El óxido sólido químicamente tratado puede comprender

000066

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., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., and Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn, y Zr.

Los ejemplos 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 , 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, aluminofosfato, 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 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 soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se

000067

limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tal como alúmina revestida con sílice, como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2010-0076167, la descripción de la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

El componente de extracción de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que 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 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, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuente para estos aniones de 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

000068

invención. En otros aspectos, el anión de extracción de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, 5 fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Por consiguiente, por ejemplo, el soporte activador (por ejemplo, óxido sólido químicamente tratado) usado en las composiciones catalizadoras de la presente invención puede ser, o 10 puede comprender, 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- 15 titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el soporte activador comprende alúmina fluorada; alternativamente comprende alúmina clorada; alternativamente, 20 comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina revestida con sílice 25 fluorada.

Cuando el componente de extracción de electrones comprende una sal de un anión de extracción de electrones, el ion contrario o catión de la sal se puede seleccionar de cualquier catión que permite que la sal se invierta o descomponga de nuevo 30 al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la

000069

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 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

000070

electrones pueden ser ya sea los mismos o diferentes compuestos.

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
5 combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente de extracción de electrones, y 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
10 incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o 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 impregnada con zinc
15 clorado, alúmina impregnada con titanio fluorado, alúmina impregnada con zinc fluorado, sílice impregnada con zinc clorado-alúmina, sílice impregnada con zinc fluorado-alúmina, alúmina impregnada con zinc sulfatado, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina
20 revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con zinc y luego fluorada, y similares, o 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
25 óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene sal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se agrega a o impregna en el óxido sólido en forma
30 de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado

000071

en la calcinación.

Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido adicionalmente puede comprender un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, 5 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 mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o 10 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 contactada de compuesto sólido, anión de extracción de electrones, y el ion metálico típicamente se calcina. 15 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 simultáneamente.

Se usan varios procesos para formar el óxido sólido 20 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 anión de extracción de electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de hacer contacto con la fuente de 25 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 de electrones. El óxido sólido se puede calcinar o no calcinar. Se han reportado varios procesos para preparar soportes 30 activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta

000072

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, 5 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 10 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 15 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 20 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 25 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 por un proceso que comprende:

30 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos)

000073

con un compuesto (o compuestos) de fuente de anión de extracción de electrones para formar una primera mezcla; y

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

5 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:

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;

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.

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 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 ambiental seca, a una temperatura desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y por un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede

000074

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
5 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
10 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.

15 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
20 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
25 proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada,
30 sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-

000075

circonia sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina tratada con
 ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada
 con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice
 tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con
 5 ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido
 trifluoroacético, boria fluorada-alúmina, sílice tratada con
 ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido
 tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico,
 una arcilla pilarizada, tal como una montmorilonita pilarizada,
 10 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
 puede tratar con un ion metálico.

15 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
 puede agregar al óxido formando una pasta aguada del óxido en un
 20 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
 fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de
 25 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
 hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los
 30 mismos, y combinaciones de los mismos. El ácido triflico y

000076

triflato de amonio también se pueden emplear. 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. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o fluoro (F_2) por sí 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.

000077

óxido sólido se puede tratar con una agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y completamente haga contacto con el óxido durante la etapa de
5 calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. 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,
10 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.

El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloruro por si solo
15 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.

20 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
25 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
30 aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro

000078

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, 5 filtración por succión seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina 10 tratada típicamente tiene un volumen de poro más grande que 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.

15 Además, la sílice-alúmina generalmente tiene un área de 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.

20 La sílice-alúmina utilizada en la presente invención 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 25 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, 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 30 aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, de alúmina en peso. De

000079

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.

5 El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en 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
10 un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado 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
15 se realiza formando una pasta aguada de la alúmina en un solvente 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
20 superficial.

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
25 acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es desde aproximadamente 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
30 aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a

000080

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
5 incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención,
10 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
15 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
20 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
25 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
30 componente inerte de la composición catalizadora, sino más bien

000081

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, 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 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.

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 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 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 estructura.

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 material de arcilla progenitor usado. Los ejemplos de arcillas de pilarización y pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) 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 montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; 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 montmorilonita. El componente principal de bentonita es montmorilonita.

000083

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
5 agregue al reactor de polimerización. Aunque un pre-tratamiento ejemplar se describe en la presente, se deberá entender que el 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
10 invención.

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
15 inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de los
20 mismos, o cualquier combinación de los mismos.

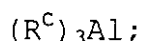
De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos metaloceno se pueden precontactar con un monómero de olefina y un compuesto organoaluminio por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla
25 con el soporte activador. Una vez que la mezcla precontactada de los compuestos metaloceno, 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
30 puede dejar permanecer en contacto adicional 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 se puede precontactar con un monómero de olefina y un soporte activador por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada de los compuestos metalloceno, 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.

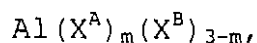
COMPUESTOS ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden comprender uno o más 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 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^C puede ser metilo, 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^A es un hidrocarbilo; X^B es un alcóxido o un

000085

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, 5 cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, y/o sustituidos por heteroátomo de los mismos.

En un aspecto, X^A es un hidrocarbilo que tiene desde 1 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^A es un alquilo que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^A puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y similares, en todavía otro aspecto de la presente invención.

15 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^B es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 a 18 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^B se selecciona independientemente de fluoruro y cloruro. Todavía, en otro 20 aspecto, X^B es cloro.

En la fórmula, $Al(X^A)_m(X^B)_{3-m}$, 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 25 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, 30 compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los

000086

mismos. Los ejemplos no limitanes específicos de compuestos organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-
5 hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. En algunos aspecto, el compuesto organoaluminio comprende TMA, TEA, TNPA, TNBA, TIBA, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o una
10 combinación de los mismos; alternativamente, comprende TMA; alternativamente comprende TEA; alternativamente comprende TNPA; alternativamente, comprende TNBA; alternativamente, comprende TIBA; alternativamente, comprende tri-n-hexilaluminio; o alternativamente, comprende tri-n-octilaluminio.

15 La presente invención contempla un método para precontactar un compuesto metalloceno 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
20 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
25 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
30 única.

. 000087

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.

COMPUESTOS ALUMINOXANO

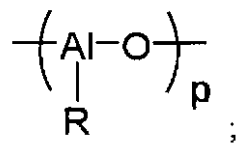
La presente invención adicionalmente proporciona una composición catalizadora la cual puede comprender un compuesto aluminoxano. Como se usa en la presente, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas, o especies discretas de aluminoxano, sin considerar cómo se preparan,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

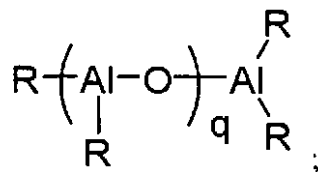
000083

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.

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 las tres. Los compuestos aluminoxano cíclico que tienen la fórmula:



en donde R en esta fórmula 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 en esta fórmula 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 $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_{4r} \text{O}_{3r}$, 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 $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de

átomos de aluminio de tres coordenadas, $n_{0(2)}$ es el número de átomos de oxígeno de dos coordenadas, y $n_{0(4)}$ es el número de átomos de oxígeno de 4 coordenadas.

Por consiguiente, los aluminóxanos los cuales se
 5 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 fórmula, 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
 10 ejemplos de compuestos aluminóxano que se pueden usar de conformidad con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-
 15 pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano, e iso-butilaluminóxano son preparados a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio,
 20 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 aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como aquel descrito en la Patente de
 25 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 aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin
 30 embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el

000090

organoaluminiooxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra única de aluminiooxano, y tales combinaciones de organoaluminiooxanos se contemplan en la presente.

En la preparación de una composición catalizadora que
5 contiene un aluminiooxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminiooxano (o aluminiooxanos) a los moles totales de compuestos metaloceno 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
10 aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,00:1. Opcionalmente, el aluminiooxano 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.

15 Los organoaluminiooxanos se pueden preparar por varios procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminiooxano 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
20 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 organoaluminiooxano deseado. Mientras que no se pretende que este sujeto a esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies
25 de aluminiooxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminiooxanos 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.

COMPUESTOS ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora puede comprender un compuesto organoboro u organoborato. Tales compuestos incluyen compuesto
5 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
10 de compuestos fluoroorgano borato que se pueden usar en la 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,
15 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
20 limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende que este sujeto a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que
25 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
30 bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos

000092

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.

5 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 compuestos metalloceno en la composición catalizadora está en un
10 intervalo desde aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto fluoroorgano bor o fluoroorgano borato usado es desde aproximadamente 0.5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto boro/borato por mol de compuestos metalloceno (componente de catalizador I, componente de
15 catalizador II, y cualesquiera otros compuestos metalloceno). 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 compuestos metalloceno.

20 COMPUESTOS IÓNICOS DE IONIZACIÓN

La presente invención adicionalmente proporciona una composición catalizadora la cual puede comprender un compuesto iónico de ionización. Un compuesto iónico de ionización es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para
25 mejorar la actividad de la composición de catalizador. Mientras que se pretende que este sujeto a la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización es capaz de reaccionar con un compuesto metalloceno y convertir el metalloceno en uno o más compuestos catiónicos, o compuestos metalloceno catiónico
30 incipiente. De nuevo, mientras que no se pretende que este sujeto

000093

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 o co-catalizador sin considerar si ioniza el metaloceno, extrae un ligando en una manera para formar un par de iones, debilita el enlace de metal-ligando en el metaloceno, simplemente coordina a un ligando, o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización active los compuestos metaloceno 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 trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio,
 5 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,
 10 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
 litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio,
 15 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
 de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis-
 20 (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
 de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 25 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,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 30 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, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, 5 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 potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los 10 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.

15

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 20 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 25 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 30 comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno

000096

frecuentemente tienen 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no
5 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,
10 isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos
15 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. En un aspecto, el
20 monómero de olefina es una olefina de C_2 - C_{10} ; alternatively, el monómero de olefina es etileno; o alternatively, el monómero de olefina es propileno.

Cuando un polímero (o alternatively, un terpolímero) se desea, el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo,
25 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 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-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos.
30 buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos.

metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonomero puede
5 comprender 1-butenio, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor para producir el copolimero es desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del
10 comonomero con base en el peso total del monomero y comonomero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonomero con base en el peso total del monomero y comonomero.
15 En aún otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonomero con base en el peso total del monomero y comonomero. Todavía, en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es desde
20 aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonomero conbase en el peso total del monomero y comonomero.

Mientras que no se pretende que este sujeto a la teoría, donde se usan olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactivos, se cree que una obstrucción
25 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
30 enlace doble carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la

000098

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.

10

COMPOSICIÓN CATALIZADORA

La presente invención emplea composiciones catalizadoras que contienen el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y al menos un activador. Por ejemplo, en un aspecto, una composición catalizadora adecuada puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un soporte activador (por ejemplo, un óxido sólido químicamente tratado), mientras que en otro aspecto, una composición catalizadora adecuada puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano). Opcionalmente, estas composiciones catalizadoras adicionalmente pueden comprender uno o más compuestos organoaluminio. Estas composiciones catalizadoras se pueden utilizar para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros, y similares - para una variedad de aplicaciones de uso final. Los componentes de catalizador I y II fueron discutidos anteriormente.

De conformidad con aspectos de la presente invención, se contempla que el componente de catalizador I puede tener más de un compuesto metalloceno puenteado y/o el componente de

30

000093

catalizador II puede contener más de un compuesto metalloceno. Además, los compuestos metalloceno adicionales - diferentes de aquellos especificados en el componente de catalizador I o componente de catalizador II - se pueden emplear en la
5 composición catalizadora y/o el proceso de polimerización, siempre que los compuestos metalloceno adicionales no menoscaben las ventajas descritas en la presente. Adicionalmente, más de un activador (por ejemplo, más de un soporte activador, una combinación de un soporte activador y un aluminoxano, etc.) y/o
10 más de un compuesto organoaluminio también se puede utilizar.

Las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y al menos un activador. Por ejemplo, el activador puede comprender un soporte activador, un
15 compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Por consiguiente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un soporte activador;
20 alternativamente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un compuesto aluminoxano; alternativamente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un compuesto organoboro u
25 organoborato; o alternativamente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un compuesto iónico de ionización. Opcionalmente, la composición catalizadora adicionalmente puede comprender un compuesto organoaluminio.

30 En algunos aspectos, las composiciones catalizadoras de

000100

la presente invención pueden comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, al menos un soporte activador, y al menos un compuesto organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina
5 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,
10 alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, el compuesto organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propialuminio, tri-n-butialuminio, triisobutialuminio, tri-n-hexialuminio, tri-n-
15 octialuminio, hidruro de diisobutialuminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora la cual comprende el
20 componente de catalizador I, componente de catalizador II, un soporte activador, y un compuesto organoaluminio, en donde su composición catalizadora está sustancialmente libre de compuestos aluminos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, y/u otros materiales similares; alternativamente,
25 sustancialmente libre de de aluminos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos de ionización. En estos aspectos, la composición catalizadora tiene actividad catalizadora, a ser discutida posteriormente, en la
30 ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una

000101

composición catalizadora de la presente invención puede consistir esencialmente del componente de catalizador I, componente de catalizador II, un soporte activador, y un compuesto organoaluminio, en donde no están presentes otros materiales en la composición catalizadora los cuales podrían incrementar/disminuir la actividad de la composición catalizada por más de aproximadamente 10% de la actividad catalizadora de la composición catalizadora en la ausencia de los materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos activadores/co-catalizadores. Por ejemplo, una composición catalizadora que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, un soporte activador, y un compuesto organoaluminio, 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 particular contemplado en la presente, la composición catalizadora es una composición catalizadora dual que comprende un activador (uno o más de uno), opcionalmente un compuesto organoaluminio (uno o más de uno), solamente un compuesto metalloceno de componente de catalizador I, y solamente un compuesto metalloceno de componente de catalizador II. En estos y otros aspectos, la composición catalizadora puede comprender un activador; opcionalmente, un compuesto organoaluminio; solamente un compuesto que tiene la fórmula (C) o fórmula (D); y solamente un compuesto seleccionado de MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que

000102

tiene la fórmula (E). Por ejemplo, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-A; alternatively, la composición catalizadora puede

5 comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-B; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-C; alternatively,

10 la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-D; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la

15 fórmula (C), y MET-II-E; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-F; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio,

20 solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-G; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y MET-II-H; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte

25 activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C), y solamente un compuesto que tiene la fórmula (E); alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-A;

30 alternatively, la composición catalizadora puede comprender un

000103

soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-B; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto
5 que tiene la fórmula (D), y MET-II-C; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-D; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto
10 organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-E; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-F; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un
15 soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-G; alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y MET-II-H; o alternatively, la
20 composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (D), y solamente un compuesto que tiene la fórmula (E). En estos aspectos, solamente dos compuestos metaloceno están presentes en la composición catalizadora, es decir, un compuesto
25 metaloceno de componente de catalizador I y un compuesto metaloceno de componente de catalizador II. También se contempla que una composición catalizadora de metaloceno puede contener cantidades menores de unos compuestos metaloceno adicionales, pero no es un requerimiento, y generalmente la composición
30 catalizadora dual puede consistir esencialmente de los dos

000104

compuestos metalloceno mencionados antes, y en la ausencia sustancial de cualquiera de los compuestos metalloceno adicionales, en donde cualquiera de los compuestos metalloceno adicionales podría no incrementar/disminuir la actividad de la
5 composición catalizadora por más de aproximadamente 10% de la actividad catalizadora de la composición catalizadora en la ausencia de los compuestos metalloceno adicionales.

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

El compuesto metalloceno del componente de catalizador I, componente de catalizador II, o ambos, se puede precontactar con un monómero de olefina si se desea, no necesariamente el
15 monómero de olefina a ser polimerizado, y un compuesto organoaluminio por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer período de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos metalloceno, el monómero de
20 olefina, y el compuesto organoaluminio típicamente varía desde un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto 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
25 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto se realiza 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
30 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.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, metalocenos, 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 000106

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 de los compuestos metalloceno, 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 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el 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 composición catalizadora que es preparada sin precontacto o

000107

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 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 temperatura de entre aproximadamente -17.78°C (0°F) aproximadamente 65.56°C (150°F), o desde aproximadamente 4.44°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles de compuestos metalloceno a 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 molar de los moles de compuestos metalloceno 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 total de compuesto metalloceno (componente de catalizador I, componente de catalizador II, otros metallocenos, etc.) a la cantidad total del compuesto (o compuestos) organoaluminio en ambas mezclas precontactadas y 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

000108

de metalloceno(s) 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
5 donde más de un monómero de olefina y/o más de un metalloceno es empleado en una etapa de precontacto. 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
10 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
15 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 metallocenos a soporte activador está en un intervalo
20 desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Si se emplea 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 1:100,000, o desde aproximadamente 1:10 a
25 aproximadamente 1:10,000. Todavía, en otro aspecto, la relación en peso de los compuestos metalloceno a soporte activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

En un aspecto de esta invención, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la
30 composición catalizadora está en un intervalo desde

aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 25:1. Todavía, en otro aspecto, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora varía desde aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1. Por ejemplo, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición de catalizador puede estar en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 18:1, desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 16:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1. De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, las relaciones molares de componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora de aproximadamente 6:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 11:1, aproximadamente 12:1, aproximadamente 13:1, aproximadamente 14:1, aproximadamente 15:1, aproximadamente 16:1, aproximadamente 17:1, y aproximadamente 18:1, están contemplados en la presente.

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 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

000110

gP/(gAS·hr). Todavía, en otro aspecto, la actividad catalizador a es mayor que aproximadamente 2000 gP/(gAS·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.

Como se describió anteriormente, cualquier combinación de los compuestos metaloceno, 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, los compuestos metaloceno, 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 de los compuestos metaloceno, el monómero de olefina, el soporte activador, y el compuesto organoaluminio puede ser desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, desde aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o desde aproximadamente 10 minutos a

000111

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

10 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalizadoras de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Tal 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 la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, un activador (por ejemplo, un soporte activador, un aluminóxano, etc.), y opcionalmente un compuesto organoaluminio. El componente de catalizador I puede comprender un compuesto que tiene la fórmula (C), un compuesto que tiene la fórmula (D), o una combinación de los mismos. El componente de catalizador II puede comprender MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que tiene la fórmula (E), o una combinación de los mismos. El activador puede comprender un soporte activador, un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y

000112

similares, o combinaciones de los mismos. El soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorado, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. El compuesto organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición catalizadora que comprende solamente un compuesto metalloceno de componente de catalizador I (por ejemplo, un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (C) o la fórmula (D)); solamente un compuesto metalloceno de componente de catalizador II (por ejemplo, MET-II-A, MET-II-B, o MET-II-C): al menos un activador (por ejemplo al menos un soporte activador); y opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio.

Las composiciones de catalizador 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, el "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar los monómeros y comonómero (uno o más de un comonómero) de olefina para producir homopolímeros, copolímeros,

000113

terpolímeros, y similares. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden ser referidos como un reactor de lote, reactor de pasta aguada, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los varios tipos de reactores son bien conocidas por aquellos de experiencia en la técnica. 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 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

000114

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 de alta presión con reactores de fase gaseosa y/o circuito. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie, en paralelo, o ambos.

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 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 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 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

. 000115

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 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.

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.

5 De acuerdo con todavía 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
10 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
15 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
20 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
25 o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que resultarán en la 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
30 toda la zona de polimerización. Los medios adecuados son

000117

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
5 un sistema de alimentación para catalizador o componentes de 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
10 catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, recirculación, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control del proceso.

Las condiciones de polimerización que son controladas para eficiencia y para proporcionar propiedades poliméricas
15 deseadas pueden incluir temperatura, presión, y las concentraciones de reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad de catalizador, el peso molecular polimérico, y la distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por
20 debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de 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
25 reactor, la temperatura de polimerización generalmente está dentro de un intervalo desde aproximadamente 70°C a aproximadamente 90°C, o desde aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con
30 el reactor y tipo de polimerización. La presión para la

000113

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 10 ppm a aproximadamente 7500 ppm, desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm.

También se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros), y/o hidrógeno se pueden pulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, en una manera similar a aquella empleada en la Patente de Estados Unidos No. 5,739,220 y Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2004/0059070, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente como referencia en su totalidad.

En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de etileno,

000119

independientemente de los comonómeros empleados, generalmente es controlada a una relación en peso dentro de un rango desde aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 1000 ppm, pero el 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 rango desde aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 300 ppm, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 250 ppm, o desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm.

Los procesos de la presente invención que utilizan una composición catalizadora que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador (por ejemplo, un soporte activador, y opcionalmente un compuesto organoaluminio), inesperadamente, puede proporcionar un incremento en la velocidad de producción de polímeros, o velocidad de salida de polímeros (lb/hr). Por ejemplo, en un aspecto de esta invención, una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso (por ejemplo, un proceso de polimerización continuo) es al menos 10% mayor que una cantidad de un polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. En otro aspecto, la cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es desde aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, desde aproximadamente 10% a aproximadamente 40%, o desde aproximadamente 10% a aproximadamente 30%, mayor que la cantidad del polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. En todavía otro aspecto, la cantidad del polímero

000120

de olefina producido por hora por el proceso es desde aproximadamente 15% a aproximadamente 35% mayor que la cantidad del polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de catalizador II.

5 En todavía otro aspecto, estos incrementos en la velocidad de producción (por ejemplo, la cantidad de polímero producido por hora) se puede lograr con una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo, por ejemplo, desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, desde
10 aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 25:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1. En ciertos aspectos, estos incrementos en la velocidad de producción se pueden alcanzar cuando el metalloceno del componente de catalizador I contiene una porción
15 alquenilo, y/o cuando el polímero de olefina producido por el proceso es un copolímero de etileno que tiene una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.93 g/cm³ (alternativamente, desde aproximadamente 0.90 a aproximadamente 0.92 g/cm³), y/o cuando el polímero de olefina producido por el
20 proceso es un copolímero de etileno que tiene un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min (alternativamente, desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5 g/10 min).

En otro aspecto, los procesos descritos pueden ser
25 método para incrementar la velocidad de producción del polímero. Un método para incrementar la velocidad de producción del polímero de un proceso de polimerización de olefina (por ejemplo, un proceso de polimerización continuo) que opera en la presencia de una composición catalizadora, en donde la composición
30 catalizadora comprende el componente de catalizador I, un

000121

activador (por ejemplo, un aluminóxano, un soporte activador, etc.), y opcionalmente un compuesto organoaluminio, puede comprender introducir el componente de catalizador II a una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1 para la composición catalizadora. Alternativamente, el componente catalizador II se puede adicionar a la composición catalizadora para lograr una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II que cae dentro de un intervalo desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 25:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1. El método para incrementar la velocidad de producción del polímero de un proceso de polimerización de olefina puede incrementar la velocidad de producción del polímero (lb/hr) por aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, por aproximadamente 10% a aproximadamente 40%, por aproximadamente 15% a aproximadamente 35%, o por aproximadamente 15% a aproximadamente 30% cuando se compara con la velocidad de producción del polímero previo a la adición del componente de catalizador II. Además, estos incrementos en la velocidad de producción de polímeros se pueden alcanzar cuando el metalloceno del componente de catalizador I contiene una porción de alqueno, y/o cuando el polímero de olefina producido por el proceso es un copolímero de etileno que tiene una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.93 g/cm³ (alternativamente, desde aproximadamente 0.90 a aproximadamente 0.92 g/cm³), y/o cuando el polímero de olefina producido por el proceso es un copolímero de etileno que tiene un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min

000122

(alternativamente, desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5 g/10 min).

Además, los Solicitantes contemplan que los aspectos de esta invención pueden proporcionar los incrementos de velocidad de producción antes mencionados y pueden beneficiar tangiblemente los procesos de polimerización continuos (por ejemplo, pasta aguada de circuito, fase gaseosa, solución, y similares, o combinaciones de los mismos) en los cuales las corridas de producción de un grado polimérico particular (por ejemplo, un grado de resina polimérica deseada que tiene una densidad e índice de fusión de objetivo) generalmente están en exceso de aproximadamente 8-12 horas. Adicionalmente, las corridas de producción más largas de un grado de polímero particular, tal como en exceso de 24 horas, o 36 horas, o 48 horas, o 72 horas, o 96 horas, o 120 horas, o 144 horas, y así sucesivamente, pueden beneficiar aún más a partir de los métodos para incrementar la velocidad de producción de polímeros y los procesos de polimerización de olefina descritos en la presente.

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, estereo regularidad, crecimiento de grietas,

000123

ramificación de la cadena larga, y medidas reológicas.

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

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la
10 presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de 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/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta
15 invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan posteriormente.

Estos procesos descritos en la presente, que utilizan los sistemas de catalizador dual descritos anteriormente, pueden resultar en un polímero que tiene un peso molecular incrementado,
20 por ejemplo, un peso molecular de peso promedio incrementado (Mw). En algunos aspectos de esta invención, el Mw de un polímero de olefina producido por el proceso (que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, etc.) es al menos 10% mayor que un Mw de un polímero de olefina obtenido bajo las
25 mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. Por ejemplo, el Mw del polímero de olefina producido por el proceso puede ser desde aproximadamente 10% a aproximadamente 100% mayor, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 100% mayor, desde aproximadamente 15% a
30 aproximadamente 75% mayor, o desde aproximadamente 15% a

aproximadamente 50% mayor, que el Mw del polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. En otro aspecto, el Mw del polímero de olefina producido por el proceso es desde aproximadamente 10% a aproximadamente 40% mayor que el Mw del polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. De acuerdo con todavía otro aspecto de esta invención, estos incrementos en Mw (por ejemplo, aproximadamente 10% a aproximadamente 100%) se pueden lograr con una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 25:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1, por ejemplo.

De igual forma, los procesos de polimerización descritos en la presente pueden resultar en polímeros que tienen un índice de fusión inferior (MI) y/o índice de fusión de carga alta (HLMI). En un aspecto de esta invención, el MI y/o HLMI de un polímero de olefina producido por el proceso (que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, etc.) es al menos 10% menor que un MI y/o HLMI de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. Por ejemplo, el MI y/o HLMI del polímero de olefina producido por el proceso puede ser desde aproximadamente 15% a aproximadamente 80% menos, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 70% menos, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 60% menos, o desde aproximadamente 15% a aproximadamente 50% menos, que el MI y/o HLMI del polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. En otro

aspecto, el MI y/o HLMI del polímero de olefina producido por el proceso es desde aproximadamente 20% a aproximadamente 60% menor que el MI y/o HLMI del polímero obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de catalizador II.

5 De conformidad con todavía otro aspecto de esta invención, estas disminuciones de MI y/o HLMI (por ejemplo, aproximadamente 15% a aproximadamente 80%) se pueden lograr con una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, desde 10 aproximadamente 7:1 a aproximadamente 50:1, desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 25:1, o desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1, por ejemplo.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de conformidad con los procesos de 15 esta invención generalmente tienen un índice de fusión desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 15 g/10 min, o de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de 20 esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0.25 a aproximadamente 2, o de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5 g/10 min.

25 La densidad de los polímeros a base de etileno producidos usando la combinación de compuestos metalloceno descritos en la presente típicamente cae dentro del intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.94 g/cm³, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 30 0.92 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del

000126

polímero de etileno está en un intervalo desde aproximadamente 0.90 a aproximadamente 0.94 g/cm³. Todavía, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo desde aproximadamente 0.91 a aproximadamente 0.94 g/cm³ o, alternativamente, desde aproximadamente 0.91 a aproximadamente 0.93 g/cm³.

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 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, 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, 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

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, los cuales no serán construidos 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

000127

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.

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.

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.

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% (NH₄)₂SO₄ o H₂SO₄. La alúmina sulfatada se calcinó a 550 °C en aire (gradiente de rampa de 240 °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.

Los ejemplos 1-35 fueron conducidos en un reactor de semi-lote de acero inoxidable de un galón (3.79 l). 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 (TIBA, triisobutilaluminio), el soporte activador (alúmina sulfatada) y el metaloceno 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 1-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, o en un tiempo deseado durante el proceso, el flujo de etileno se detuvo y una muestra de la fase vapor del reactor se removi6. Después, la presión del reactor se venteó lentamente. Alternativamente, el flujo de etileno se introdujo de nuevo en el reactor y la reacción se dejó correr tiempo adicional hasta el

000129

final de la reacción y venteó mencionado antes. El reactor se abrió y el producto polimérico se colectó y secó bajo vacío a aproximadamente 50°C por al menos dos horas.

5

EJEMPLOS 1 - 2

Hidrógeno generado por material de alimentación de etileno y alúmina sulfatada y TIBA

Las condiciones empleadas fueron una temperatura de reacción de 95°C, alimentación de etileno de 340 psig, 2 L de isobutano, 100 mg de alúmina sulfatada, 0.5-1.0 mg del metaloceno, y 0.5 mL de TIBA 1 M. Los cálculos basados en estas condiciones condujeron a un volumen de vapor inicial estimado de 1.27 L y un volumen de líquido de 2.5 L (para el recipiente de reacción de 1 galón (3.79 l)). Usando esta información, la muestra de vapor de reactor, y una micro-GC calibrada capaz de detectar pequeños niveles de hidrógeno en el espacio de vapor del reactor, el nivel de ppm mol de hidrógeno en el reactor se puede determinar.

En el Ejemplo 1, no se cargó metaloceno, alúmina sulfatada, o TIBA al reactor. La cantidad de hidrógeno observado en la muestra de fase vapor se analizó para ser aproximadamente 6 ppm a la presión de 340 psig.

En el Ejemplo 2, no se cargó metaloceno al reactor. La cantidad de hidrógeno debido a la alúmina sulfatada y TIBA se determinó que es aproximadamente 13 ppm.

EJEMPLOS 3 - 6

Hidrógeno generado por MET-I-A en la polimerización de olefina

Bajo las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 3-6 utilizaron 0.5 mg de MET-I-A.

000130

y los tiempos de reacción y cantidad del comonomero 1-hexeno se listan en la **Tabla I**. El hidrógeno se generó aún sin comonomero 1-hexeno presente, pero niveles más altos de hidrógeno se generaron cuando el comonomero estuvo presente, y cuando el tiempo de reacción se incrementó.

Tabla I. Generación de hidrógeno de los Ejemplos 3-6.

Ejemplo	Tiempo de Reacción (min)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
3	60	0	213
4	60	5	287
5	120	0	297
6	140	5	370

EJEMPLOS 7-20

Hidrógeno generado por MET-I-B, MET-II-A, y catalizador dual usando MET-I-B y MET-II-A en la polimerización de olefina

Bajo las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 7-20 utilizaron 1 mg de MET-I-B, 1 mg de MET-II-A, o 1 mg total del catalizador dual (0.5 mg cada uno de MET-I-B y MET-II-A). La **Tabla II** lista las ppm de hidrógeno generado para cada sistema catalizador después de un tiempo de reacción de 1 hora a cargas de comonomero 1-hexeno específicas. De manera interesante, el hidrógeno generado por el sistema catalizador dual parece seguir de cerca con aquel del catalizador MET-II-A, y no con el catalizador MET-I-B.

Tabla II. Generación de hidrógeno de los Ejemplos 7-20.

000131

Ejemplo	Tiempo de Reacción (min)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
7	MET-I-B	0	197
8	MET-I-B	5	226
9	MET-I-B	10	254
10	MET-II-A	0	30
11	MET-II-A	5	38
12	MET-II-A	10	45
13	MET-II-A	20	57
14	MET-II-A	40	75
15	MET-II-A	80	94
16	DUAL	0	61
17	DUAL	5	80
18	DUAL	10	80
19	DUAL	20	100
20	DUAL	40	143

EJEMPLOS 21-30

Hidrógeno consumido por MET-I-A y catalizadores duales usando MET-I-A y ya sea MET-II-F o MET-II-E en la polimerización de olefina

Los Ejemplos 21-30 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones como aquellas del Ejemplo 1, excepto que 4.2 micromoles de MET-I-A y 45 g de 1-hexeno se utilizaron a una temperatura de polimerización de 80°C, 450 psig de etileno, y un tiempo de reacción de 30 minutos. Ningún esfuerzo se hizo por incrementar o maximizar la producción de polímero en los Ejemplos 21-30. Para los Ejemplos 24-27, aproximadamente 17 mg de hidrógeno se agregaron al reactor antes de la polimerización (la adición aproximada de 17 mg de hidrógeno resultó en aproximadamente 1800 ppm de hidrógeno en la fase vapor).

Un 000132

reactor diferente se utilizó para los Ejemplos 28-30, pero se emplearon las mismas condiciones de polimerización usadas en los Ejemplos 24-27. La **Tabla III** lista la concentración de ppm de hidrógeno final después de 30 minutos a las condiciones especificadas, cantidad de polímero producido, y/o el MI, HLMI, o Mw del polímero producido.

Tabla III. Resumen de los Ejemplos 21-30.

Ejemplo	1er Catalizador	2o Catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)	MI	HLMI	Mw/ 1000	Polímero (g)
21	MET-I-A	--	0	175	0.06	2.59	203	404
22	MET-I-A	MET-II-F	0.4	53	--	0.26	316	323
23	MET-I-A	MET-II-F	4	1	--	0.07	440	98
24	MET-I-A	--	0	--	1.10	19.7	123	237
25	MET-I-A	MET-II-E	0.06	--	0.25	5.1	174	181
26	MET-I-A	MET-II-E	0.4	--	--	0.20	437	104
27	MET-I-A	MET-II-E	4	--	--	0.13	484	64
28	MET-I-A	--	0	483	1.23	20.6	--	468
29	MET-I-A	MET-II-E	0.4	40	--	0.53	--	223
30	MET-I-A	MET-II-F	0.4	78	--	0.46	--	93

EJEMPLOS 31-35

Consumo de hidrógeno por varios 2o catalizadores

Los Ejemplos 31-35 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones como aquellas de los Ejemplos 24-27, excepto que no se empleó el 1er catalizador. La adición aproximada de 17 mg de hidrógeno resultó en aproximadamente 1800 ppm de hidrógeno en la fase vapor. La **Tabla IV** lista las ppm de hidrógeno que permanecen (concentración de hidrógeno) después de 30 minutos a las condiciones especificadas.

000133

Tabla IV. Consumo de hidrógeno de los Ejemplos 31-35.

Ejemplo	1er Catalizador	2o Catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)
31	Ninguno	MET-II-F	4	<1
32	Ninguno	MET-II-G	4	13
33	Ninguno	MET-II-H	4.4	78
34	Ninguno	Ti(nBuO) ₄	4	1040
35	Ninguno	NiBr cat.	4	1394

Notas en la **Tabla IV**:

- El 2o catalizador en el Ejemplo 4 fue butóxido de titanio (IV).
- El 2o catalizador en el Ejemplo 35 fue (Ph₃P)₂NiBr₂.

EJEMPLOS 36-40

Procesos de polimerización de olefina con MET-I-A y MET-I-A + MET-II-A

Los procesos de polimerización de los Ejemplos 36-40 se condujeron en un reactor de bucle como sigue. Un reactor de bucle de pasta aguada de 27.3 galones (103.3 L) o 31.2 galones (118 L) se empleó como el reactor de polimerización. Los procesos de polimerización se realizaron bajo condiciones de proceso de formación de partículas continua en el reactor de bucle (también conocido como un proceso de pasta aguada) poniendo en contacto una solución de 1-hexeno de los metallocenos con triisobutilaluminio (TIBA) y un soporte activador de alúmina sulfatada en una autoclave agitada de 300, 500, o 1000 mL con salida continua al reactor de bucle.

El precontacto/postcontacto se realizaron en la siguiente manera. Una solución de TIBA en isobutano y las soluciones de metalloceno en 1-hexeno se alimentaron como

000137

corrientes separadas en un distribuidor corriente arriba de la salida de alimentador del soporte activador donde hacen contacto entre si y se combinaron con lavado de isobutano. El soporte activador se lavó con la solución combinada en la autoclave, se puso en contacto brevemente con el TIBA/metalloceno apenas antes de entrar a la autoclave. El lavado de solución combinada usado para transportar el soporte activador en la autoclave se ajustó a una velocidad que podría resultar en un tiempo de residencia de aproximadamente 10-30 minutos en la autoclave, controlada ajustando la velocidad de flujo de isobutano. El flujo total de la autoclave luego entró al reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno grado polimerización (obtenido de AirGas Specialty Gases) el cual se purificó a través de una columna de alúmina A201 y se activó a 343°C en nitrógeno. El 1-hexeno usado fue 1-hexeno grado polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company), el cual se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de AZ300, un híbrido de tamiz molecular de alúmina, y se activó a 343°C en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15.2 cm de diámetro lleno de líquido que tiene un volumen ya sea de 27.3 galones (103.3 L) o 31.2 galones (118 L). Se utilizó isobutano líquido como el diluyente. El hidrógeno se agregó a una velocidad controlada con base en la velocidad de alimentación de etieno. El isobutano fue isobutano grado polimerización (obtendo de Enterprise Products) que se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de tamices moleculares AZ300 y se activó a 343 °C en nitrógeno.

La presión del reactor fue aproximadamente 590 psig. Las temperaturas de reacción empleadas se listan en la **Tabla V.**

000135

Adicionalmente, el reactor se operó para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1.1 a 1.2 horas. El soporte activador se agregó a través de un alimentador de control de bola circulante de 0.35 mL y alimentó a la autoclave de 300, 500 o 1000 mL como se describió anteriormente. Las concentraciones de metalloceno en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 2.4-3.6 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se removió del reactor a las velocidades indicadas en la **Tabla V** y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Un secador Vulcan se utilizó para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80°C para el reactor de volumen menor. El reactor más grande se utilizó en conjunto con una columna de purga que opera en el mismo intervalo de temperatura.

La concentración de TIBA en el reactor estuvo en un intervalo de aproximadamente 39-49 ppm del diluyente en el reactor de polimerización, como se lista en la **Tabla V**. Aproximadamente una mitad del TIBA se agregó a la autoclave y el resto se alimentó directamente al reactor. Para prevenir la acumulación de estática en el reactor, una pequeña cantidad (menos de 5 ppm con base en el peso del diluyente) de un agente antiestático comercial, tal como Octastat 3000, se agregó como fue necesario. Las condiciones de polimerización y propiedades del polímero resultante para los Ejemplos 36-40 se listan en la **Tabla V**. Ningún esfuerzo se hizo por incrementar o maximizar la producción de polímero en los Ejemplos 36-40.

La adición de MET-II-A - aún a relaciones molares muy bajas - resultó en un incremento sustancial del peso molecular de polímero y, por consiguiente, una disminución sustancial del índice de fusión del polímero. De manera interesante, este

000136

resultado ocurrió aún aunque el peso molecular (M_w , M_n) del polímero producido por MET-II-A fue menor que el peso molecular del polímero producido por MET-I-A en los Ejemplos 37 y 39-40. Además, se deberá señalar que los Solicitantes creen que el peso molecular de un polímero que podría ser producido si MET-II-A fuera usado solo en lugar de MET-I-A en los Ejemplos 36 y 38 podría ser menor que el peso molecular del polímero producido por MET-I-A en los Ejemplos 36 y 38.

10 **Tabla V.** Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los Ejemplos 36-40.

Ejemplo	36	37	38	39	40
Soporte Activador	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada
MET-I-A al Reactor (ppm)	3.31	2.77	2.92	2.53	2.45
MET-II-A al Reactor (ppm)	0	0.25	0	0.17	0.16
Relación Molar de MET-I-A:MET-II-A	--	8.3:1	--	11.2:1	11.5:1
Tiempo de Residencia en Autoclave (min)	15.4	17.6	14.9	15.9	16.1
Tipo de Co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en el reactor (ppm)	43.37	44.01	40.56	46.7	46.48
Temp Rx (°F)	171.4	171.3	171.7	171.8	171.8
Hidrógeno (% mol)	0.021	0.011	0.013	0.010	0.011
Etileno (% mol)	10.4	10.3	9.9	10.1	10.2
1-hexeno (% mol)	1.66	1.57	1.50	1.74	1.73

000137

	Velocidad de Alimentación de Hidrógeno (mlb/hr)	2.3	2.3	1.6	1.6
5	Velocidad de Alimentación de Etileno (lb/hr)	43.7	43.7	43.6	43.7
	Velocidad de Alimentación de 1-Hexeno (lb/hr)	5.70	5.38	5.35	5.94
	Velocidad de Flujo de Isobutano (lb/hr)	68.1	67.6	68.2	67.9
10	Concentración de Sólidos % en peso	39.5	38.6	38.6	38.2
	Producción de Polímero (lb/hr)	47.0	45.5	45.7	45.3
	Densidad (pelotillas) (g/cc)	--	0.9137	--	0.9136
	Densidad (pelusa) (g/cc)	0.9139	0.9119	0.9145	0.9121
15	HLMI (pelotillas)	--	14.6	--	17
	MI (pelotillas)	--	0.88	--	1.01
	HLMI (pelusa)	44.18	15.7	31.16	16.96
	MI (pelusa)	2.62	0.95	1.82	1.05
	Mn/1000 (pelotillas)	40.0	38.4	43.9	44.7
	Mw/1000 (pelotillas)	101.3	131.2	112.8	126.0
20	Mw/Mn (pelotillas)	2.53	3.42	2.57	2.82

EJEMPLOS CONSTRUCTIVOS 41-44

Procesos de polimerización constructivos con MET-I-A, MET-I-A + MET-II-B, y MET-I-A + MET-II-C

25 Los Ejemplos Constructivos 41-44 se condujeron sustancialmente de la misma manera y utilizan sustancialmente los mismos procedimientos, condiciones, etc., como aquellos de los Ejemplos 36-40. Para los Ejemplos Constructivos 41-44, la presión del reactor es aproximadamente 500 psig, la temperatura del

30 reactor está en el intervalo de 170-175°F (76.67-79.44°C), y el

000138

reactor se opera para tener un tiempo de residencia en el intervalo de 1.1-1.2 horas. Las concentraciones de metalloceno en el reactor están en un intervalo de aproximadamente 2.4-3.6 ppm, y la concentración de TIBA en el reactor está en un intervalo de aproximadamente 39-49 ppm, del diluyente en el reactor de polimerización. Otras condiciones de polimerización son similares a aquellas descritas en la **Tabla V**. Ningún esfuerzo se hace para incrementar o maximizar la producción de polímero en los Ejemplos Constructivos 41-44.

El Ejemplo Constructivo 41 utiliza aproximadamente 3 ppm de MET-I-A y el Ejemplo Constructivo 42 utiliza aproximadamente 2.5 ppm de MET-I-A junto con MET-II-B a una relación molar de MET-I-A:MET-II-B en un intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, por ejemplo, aproximadamente 9:1. De manera similar, el Ejemplo Constructivo 43 utiliza aproximadamente 3.3 ppm de MET-I-A y el Ejemplo Constructivo 44 utiliza aproximadamente 2.8 ppm de MET-I-A junto con MET-II-C a una relación molar de MET-I-A:MET-II-C en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, por ejemplo, aproximadamente 15:1.

Se espera que la adición de, respectivamente, MET-II-B y MET-II-C - aún a relaciones molares muy bajas - resultará en un incremento sustancial del peso molecular de polímero y, por consiguiente, una disminución sustancial del índice de fusión del polímero.

EJEMPLOS CONSTRUCTIVOS 45-46

Procesos de polimerización constructivos con el componente de catalizador I y componente de catalizador II

El Ejemplo Constructivo 45 utiliza una composición

· 000139

catalizadora que contiene el componente de catalizador I (por ejemplo, MET-I-A), alúmina sulfatada, TIBA, pero no componente de catalizador II. Un polímero que tiene un índice de fusión objetivo seleccionado dentro de un intervalo de aproximadamente 5 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min, por ejemplo, un índice de fusión objetivo de 1 g/10 min, se produce usando un reactor de pasta aguada de bucle de escala de producción comercial bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor es aproximadamente 27,000 galones (102.21 L), la temperatura del reactor está en el intervalo de 170-205°F (76.67-96.11°C) (por 10 ejemplo, 170-185°F (76.67-85°C)), la presión del reactor está en el intervalo de 550-750 psig (por ejemplo, 600-650 pig), el porcentaje en peso de etileno está en el intervalo de 3-9.5% (por ejemplo, 5-7%). El hidrógeno se puede agregar, pero en los 15 Ejemplos Constructivos 45-46, el hidrógeno no se agrega. El comonomero 1-hexeno se agrega al reactor de polimerización para producir un polímero de olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0.89-0.94 g/cm³, por ejemplo, una densidad de aproximadamente 0.91 g/cm³. La velocidad de producción de este 20 polímero de olefina objetivo (es decir, que tiene un MI de 1 y densidad de 0.91) se espera que esté en un intervalo de aproximadamente 28,000 (12712 kg/hr) a aproximadamente 34,000 lb/hr (15436 kg/hr).

El Ejemplo Constructivo 46 emplea una composición 25 catalizadora que contiene el componente de catalizador I (por ejemplo, MET-I-A), alúmina sulfatada, TIBA, pero también contiene el componente de catalizador II (por ejemplo, MET-II-A). La relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II está en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a 30 aproximadamente 75:1, por ejemplo, aproximadamente 10:1. El mismo

000140

polímero de olefina objetivo se produce en el reactor de pasta aguada de bucle a las mismas condiciones de polimerización: un índice de fusión de aproximadamente 1 g/10 min y una densidad de aproximadamente 0.91 g/cm³. La velocidad de producción para este polímero de olefina objetivo con el sistema catalizador dual se espera que incremente a una velocidad de aproximadamente 38,000 (17252 kg/hr) a aproximadamente 44,000 lb/hr (19976 kg/hr).

EJEMPLOS 47-48

Proceso de polimerización experimental a gran escala con el componente de catalizador I y componente de catalizador II

El Ejemplo 47 utilizó una composición catalizadora que contiene el componente de catalizador I (MET-I-A), alúmina sulfatada, y TIBA, pero no el componente de catalizador II. Se produjo un polímero que tiene un índice de fusión nominal de aproximadamente 1.5 g/10 min, y una densidad nominal de aproximadamente 0.916 g/cm³. Se empleó un reactor de pasta aguada de bucle de escala de producción comercial que corre bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor fue aproximadamente 27,000 galones (102206.06 L), la temperatura del reactor estuvo en el intervalo de 170-173°F (76.67-8.33°C), la presión del reactor estuvo en el intervalo de 570-615 psig, y el porcentaje en peso de etileno estuvo en el intervalo de 5-6% en peso. El hidrógeno se agregó al reactor a una velocidad dentro del intervalo de 0.5-0.6 lb/hr (0.22-0.27 kg/hr). La producción continua del polímero del Ejemplo 47 se condujo durante 48 horas. La velocidad de producción máxima para este polímero usando solamente el componente de catalizador I, promediado durante el período de 24 hr más alto, fue aproximadamente 30,800 lb/hr (13983.2 kg/hr).

- 000141

El Ejemplo 48 utilizó una composición catalizadora que contiene el componente de catalizador I (MET-I-A), alúmina sulfatada, y TIBA, pero también contuvo el componente de catalizador II (MET-II-A). La relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora fue aproximadamente 10:1. La velocidad de alimentación de metalloceno combinado (MET-I-A más MET-II-A) al reactor en el Ejemplo 48 fue la misma como la velocidad de alimentación de metalloceno de MET-I-A al reactor en el Ejemplo 47. Se produjo un polímero que tiene un índice de fusión nominal de aproximadamente 1.3 g/10 min, y una densidad nominal de aproximadamente 0.914 g/cm³. Se empleó un reactor de pasta aguada de bucle de escala de producción comercial que corre bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor fue aproximadamente 27,000 galones (102206.06 L), la temperatura del reactor estuvo en el intervalo de 170-173°F (76.67-8.33°C), la presión del reactor estuvo en el intervalo de 570-615 psig, y el porcentaje en peso de etileno estuvo en el intervalo de 5-6% en peso. El hidrógeno se agregó al reactor a una velocidad dentro del intervalo de 0.6-0.75 lb/hr (0.27-0.34 kg/hr). La producción continua del polímero del Ejemplo 48 se condujo durante 48 horas. La velocidad de producción máxima para este polímero usando el componente de catalizador I y componente de catalizador II, promediado durante el período de 24 hr más alto, fue aproximadamente 37,500 lb/hr (17025.2 kg/hr). La adición del componente de catalizador II a la composición catalizadora resultó en un incremento en la velocidad de producción del polímero de alrededor de 21%.

. 000142

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque el proceso comprende:

5 poner en contacto una 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 la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un
10 soporte activador, y un compuesto organoaluminio,

en donde una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es al menos 10% más grande que una cantidad de un polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de
15 catalizador II;

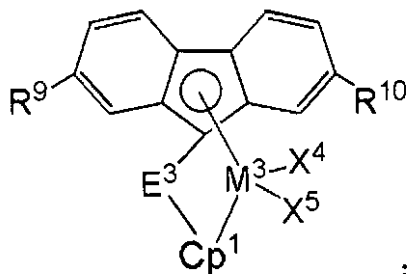
en donde el componente de catalizador I comprende:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o

cualquier combinación de los mismos, en donde:

20



25 la fórmula (C) es

; en donde:

M^3 es Zr o Hf;

X^4 y X^5 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo
30 hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo

000143

hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^3 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

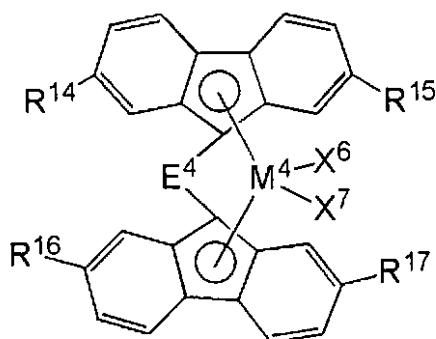
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y



la fórmula (D) es

; en donde:

M^4 es Zr o Hf;

X^6 y X^7 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo;

000144

bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

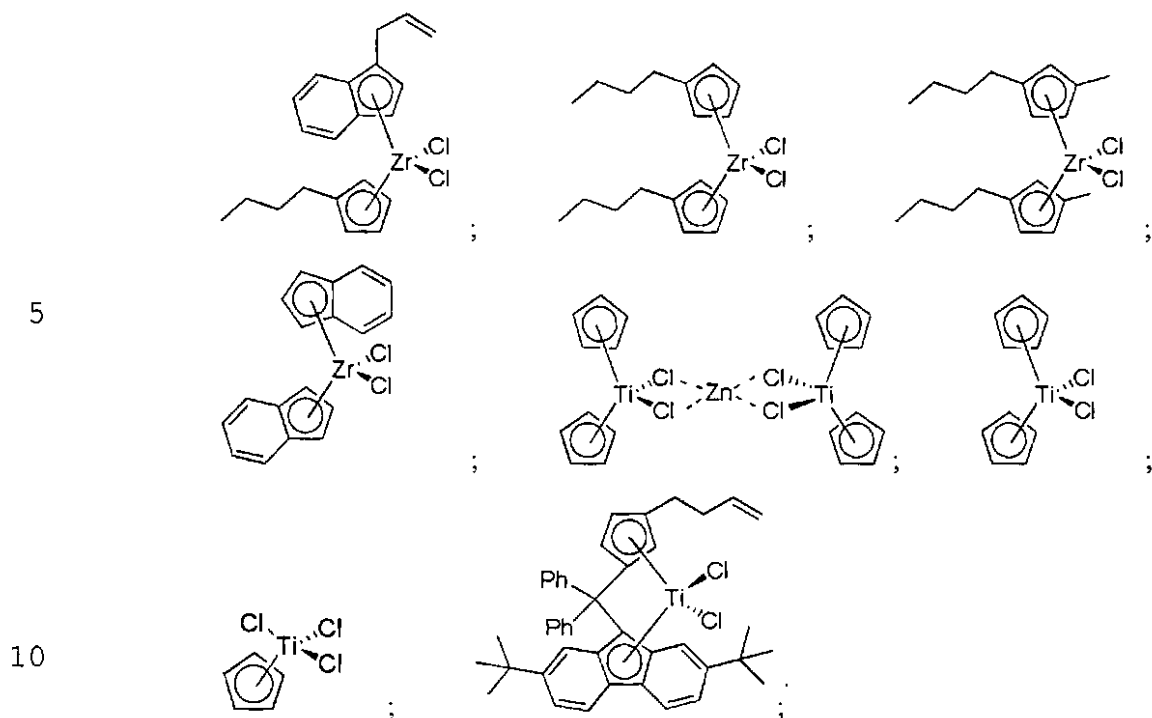
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>\text{E}^{4\text{A}}\text{R}^{12\text{A}}\text{R}^{13\text{A}}$, en donde $\text{E}^{4\text{A}}$ es C o Si, y $\text{R}^{12\text{A}}$ y $\text{R}^{13\text{A}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{CR}^{12\text{B}}\text{R}^{13\text{B}}-\text{CR}^{12\text{C}}\text{R}^{13\text{C}}-$, en donde $\text{R}^{12\text{B}}$, $\text{R}^{13\text{B}}$, $\text{R}^{12\text{C}}$, y $\text{R}^{13\text{C}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

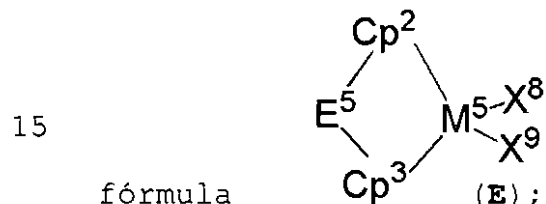
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{12\text{D}}\text{R}^{13\text{D}}-\text{SiR}^{12\text{E}}\text{R}^{13\text{E}}-$, en donde $\text{R}^{12\text{D}}$, $\text{R}^{13\text{D}}$, $\text{R}^{12\text{E}}$, y $\text{R}^{13\text{E}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

en donde el componente de catalizador II comprende:



un compuesto que tiene la



fórmula (E); o cualquier combinación de los mismos, en donde:

M^5 es Zr o Hf;

20 X^8 y X^9 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

25 Cp^2 y Cp^3 son independientemente un ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^2 y Cp^3 es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

30 E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $(CH_2)_n^-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive.

000146

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es desde aproximadamente 10% a aproximadamente 40% mayor que la cantidad del polímero de olefina
5 obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II.

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque

un peso molecular de peso promedio (Mw) del polímero de
10 olefina producido por el proceso es al menos 10% más grande que un peso molecular de peso promedio (Mw) de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II; o

un índice de fusión (MI) del polímero de olefina
15 producido por el proceso es al menos 10% menor que un MI de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II; o

un índice de fusión de carga alta (HLMI) del polímero de olefina producido por el proceso es al menos 10% menor que
20 HLMI de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II; o

cualquier combinación de los mismos.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1,
25 caracterizado porque:

un índice de fusión del polímero de olefina producido por el proceso está en un intervalo desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min; o

una densidad del polímero de olefina producido por el
30 proceso está en un intervalo desde aproximadamente 0.89 a

000147

aproximadamente 0.94 g/cm³; o

ambos.

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora está en un intervalo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso de polimerización es conducido en la presencia de hidrógeno a una relación en peso de hidrógeno al monómero de olefina en un intervalo de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm.

7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones, en donde:

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

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

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte activador comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada sílice-alúmina

000148

bromada, sílice-alumina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, 5 alúmina revestida con sílice fosfatada, o cualquier combinación de los mismos.

9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n- 10 butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

10. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, 15 caracterizado porque la composición catalizadora además comprende un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, 20 caracterizado porque el componente de catalizador I comprende un compuesto que tiene la fórmula (C), y en donde:

X^4 y X^5 son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo:

E^3 es un grupo de puenteo seleccionado de:

25 un grupo ciclopentilo o ciclohexilo,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$,

en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 30 nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo,

pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo,
nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, o
bencilo;

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{CR}^{7\text{B}}\text{R}^{8\text{B}}-\text{CR}^{7\text{C}}\text{R}^{8\text{C}}-$, en donde $\text{R}^{7\text{B}}$, $\text{R}^{8\text{B}}$, $\text{R}^{7\text{C}}$, y $\text{R}^{8\text{C}}$ son independientemente H o metilo, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{7\text{D}}\text{R}^{8\text{D}}-\text{SiR}^{7\text{E}}\text{R}^{8\text{E}}-$, en donde $\text{R}^{7\text{D}}$, $\text{R}^{8\text{D}}$, $\text{R}^{7\text{E}}$, y $\text{R}^{8\text{E}}$ son independientemente H o metilo; y

R^9 y R^{10} son independientemente H o t-butilo.

12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de catalizador I comprende un compuesto que tiene la fórmula (D), y en donde:

X^6 y X^7 son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo;

E^4 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de ciclopentilo o ciclohexilo,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>\text{E}^{4\text{A}}\text{R}^{12\text{A}}\text{R}^{13\text{A}}$, en donde $\text{E}^{4\text{A}}$ es C o Si, y $\text{R}^{12\text{A}}$ y $\text{R}^{13\text{A}}$ son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{CR}^{12\text{B}}\text{R}^{13\text{B}}-\text{CR}^{12\text{C}}\text{R}^{13\text{C}}-$, en donde $\text{R}^{12\text{B}}$, $\text{R}^{13\text{B}}$, $\text{R}^{12\text{C}}$, y $\text{R}^{13\text{C}}$ son independientemente H o metilo, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{12\text{D}}\text{R}^{13\text{D}}-\text{SiR}^{12\text{E}}\text{R}^{13\text{E}}-$, en donde $\text{R}^{12\text{D}}$, $\text{R}^{13\text{D}}$, $\text{R}^{12\text{E}}$, y $\text{R}^{13\text{E}}$ son independientemente H o metilo; y

R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o t-butilo.

13. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición catalizadora comprende un soporte activador; un compuesto organoaluminio; solo un compuesto
5 que tiene la fórmula (C) o la fórmula (D); y solamente un compuesto seleccionado de MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que tiene la fórmula (E).

14. El proceso de conformidad con la reivindicación 1,
10 caracterizado porque el proceso es conducido en un reactor de lote, reactor de pasta aguada, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de presión alta, reactor tubular, reactor de autoclave, o una combinación de los mismos.

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 1,
15 caracterizado porque el monómero de olefina es 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
20 una mezcla de los mismos.

16. Un polímero de olefina caracterizado porque es producido por el proceso de conformidad con la reivindicación 1.

17. Un artículo caracterizado porque comprende el polímero de olefina de conformidad con la reivindicación 16.

25 18. Un proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque el proceso comprende:

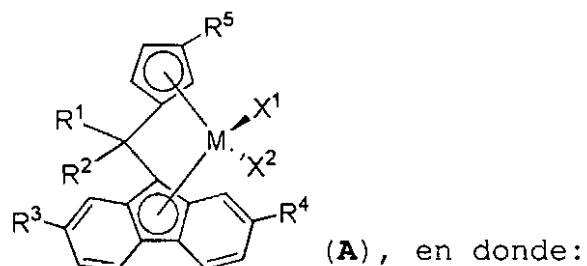
poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de
30 olefina, en donde la composición catalizadora comprende el

componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un soporte activador, y un compuesto organoaluminio,

en donde una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es al menos 10% más grande que una cantidad de un polímero de olefina obtenido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin componente de catalizador II;

en donde una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora está en un intervalo desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1;

en donde el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno que tiene la fórmula:



M es Zr o Hf;

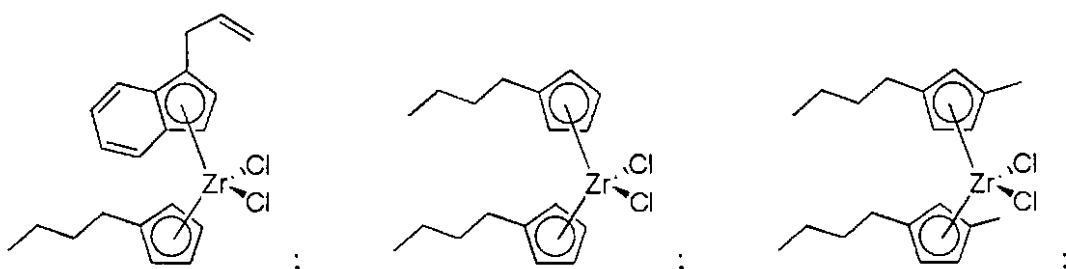
20 X¹ y X² son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo, o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

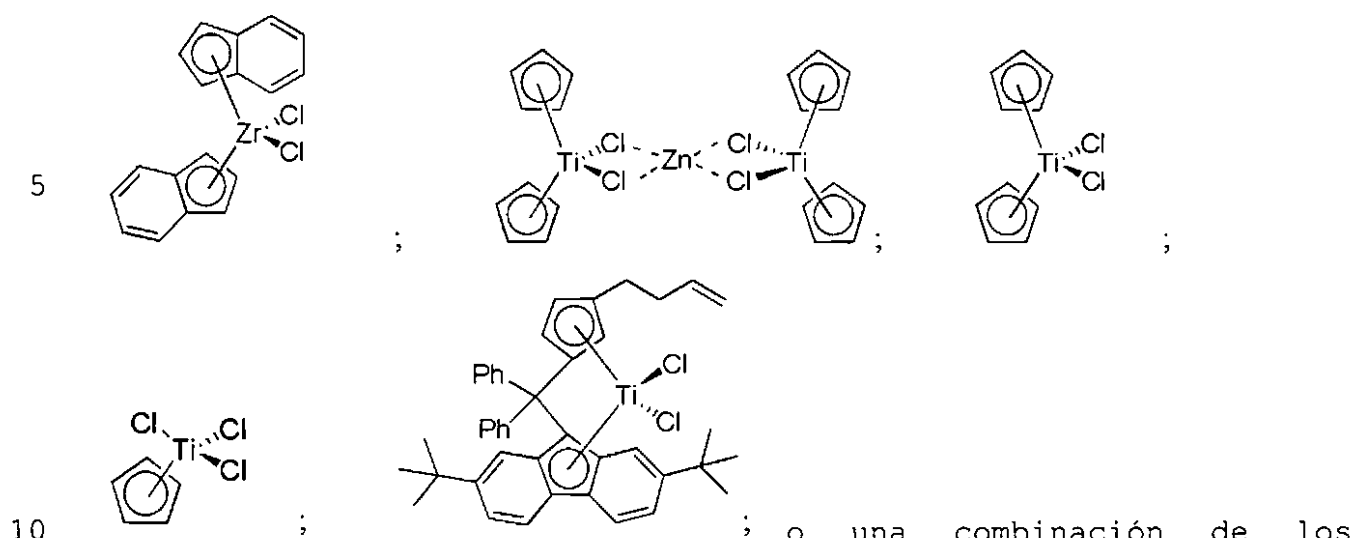
R³ y R⁴ son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

25 R⁵ es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

en donde el componente de catalizador II comprende:



000152



mismos;

en donde 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, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, o cualquier combinación de los mismos; y

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.

19. El proceso de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque:

X^1 y X^2 son independientemente Cl, bencilo, fenilo, o metilo;

R^1 y R^2 son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, bencilo, o fenilo;

R^3 y R^4 son independientemente H o t-butilo; y

5 R^5 es H, metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo.

20. Un proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque el proceso comprende:

poner en contacto una composición catalizadora con un
10 monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador,

15 en donde una cantidad del polímero de olefina producido por hora por el proceso es al menos 10% más grande que una cantidad de un polímero de olefina producido por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II;

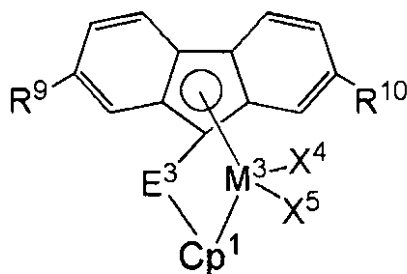
20 en donde el componente de catalizador I comprende:

un compuesto que tienen la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o

cualquier combinación de los mismos, en donde:

25



la fórmula (C) es

; en donde:

M^3 es Zr o Hf;

30

X^4 y X^5 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo;

bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^3 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>\text{E}^{3\text{A}}\text{R}^{7\text{A}}\text{R}^{8\text{A}}$, en donde $\text{E}^{3\text{A}}$ es C o Si, y $\text{R}^{7\text{A}}$ y $\text{R}^{8\text{A}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

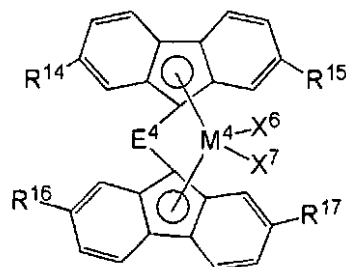
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{CR}^{7\text{B}}\text{R}^{8\text{B}}-\text{CR}^{7\text{C}}\text{R}^{8\text{C}}-$, en donde $\text{R}^{7\text{B}}$, $\text{R}^{8\text{B}}$, $\text{R}^{7\text{C}}$, y $\text{R}^{8\text{C}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{7\text{D}}\text{R}^{8\text{D}}-\text{SiR}^{7\text{E}}\text{R}^{8\text{E}}-$, en donde $\text{R}^{7\text{D}}$, $\text{R}^{8\text{D}}$, $\text{R}^{7\text{E}}$, y $\text{R}^{8\text{E}}$ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

fórmula (D) es



; en donde:

M^4 es Zr o Hf;

000155

X^6 y X^7 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo de puenteo seleccionado de:

un grupo de puenteo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

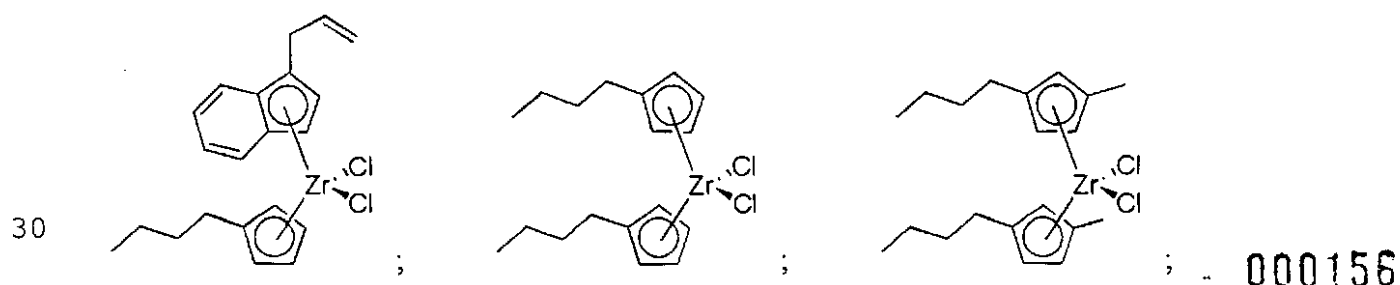
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

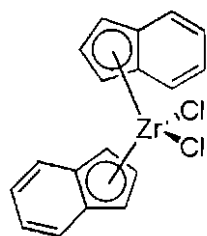
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en donde R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

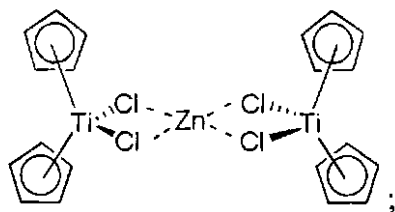
R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

en donde el componente de catalizador II comprende:

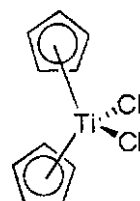




;

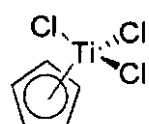


;

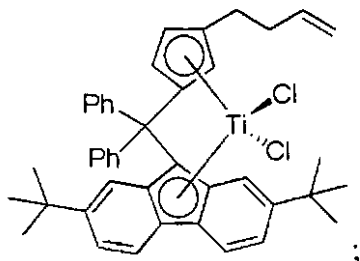


;

5



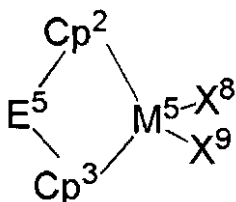
;



;

un compuesto que tiene

10



la fórmula

(E); o cualquier combinación de los mismos, en

donde:

15

 M^5 es Zr o Hf; X^8 y X^9 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo;

fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los

20

cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

Cp^2 y Cp^3 son independientemente un ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^2 y Cp^3 es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

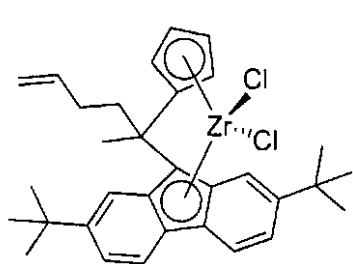
25

E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive; y

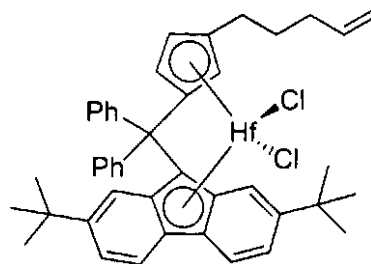
en donde el activador comprende un soporte activador, un compuesto aluminosilano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

000157

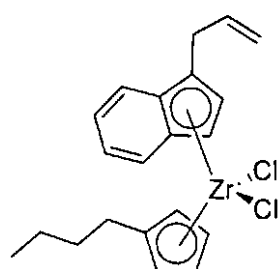
FIG. 1



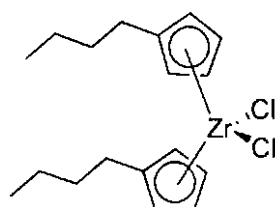
MET-I-A



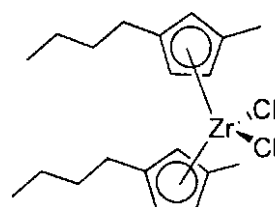
MET-I-B



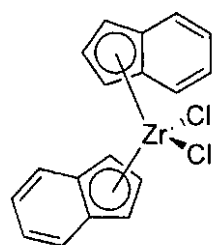
MET-II-A



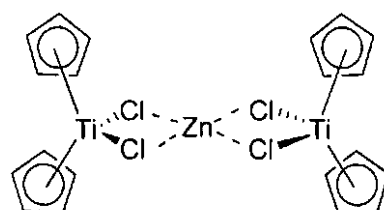
MET-II-B



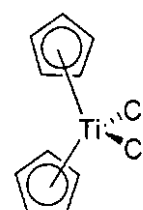
MET-II-C



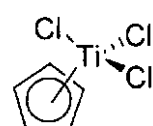
MET-II-D



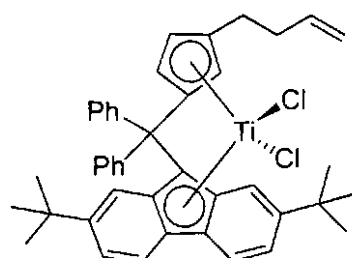
MET-II-E



MET-II-F



MET-II-G



MET-II-H

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 January 2011 (06.01.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/002497 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/001842

(22) International Filing Date:

28 June 2010 (28.06.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/221,222 29 June 2009 (29.06.2009) 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).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **MASINO, Albert P.** [US/US]; 8628 S Oswego Avenue, Tulsa, Oklahoma
74137 (US). **MURRAY, Rex E.** [US/US]; 1206 Prairie
Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).
YANG, Qing [CN/US]; 2917 Montrose Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **SECORA, Steven J**
[US/US]; 5932 Martin Lane, Bartlesville, Oklahoma
74006 (US). **JAYARATNE, Kumudini C.** [LK/NL];
Kromme Riet, #1, NL-9746PV Groningen (NL).
BEAULIEU, William B [US/US]; 1209 Willow Park
Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **DING, Errun**
[CN/US]; 5906 Woodland Road, Bartlesville, Oklahoma
74006 (US). **GLASS, Gary L** [US/US]; 12600 N 3980
Road, Dewey, Oklahoma 74029 (US). **SOLEMBERG-**

ER, Alan L [US/US]; 1209 Prairie Heights Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **CYMBALUK, Ted**
H. [US/US]; 1300 Fm 2094, Kemah, Texas 77565 (US).

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

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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, 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).

Published:

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

(54) Title: DUAL METALLOCENE CATALYST SYSTEMS FOR DECREASING MELT INDEX AND INCREASING POLYMER PRODUCTION RATES

(57) Abstract: The present invention provides dual catalyst systems and polymerization processes employing these dual catalyst systems. The disclosed polymerization processes can produce olefin polymers at higher production rates, and these olefin polymers may have a higher molecular weight and/or a lower melt index.

WO 2011/002497 A1

000159



No. 11-177568- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:39:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 159

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTIL ☐

☐	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 ☐