



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-177571- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:41:53

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 201

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO EL USO DE CATALIZADORES DE DEPURACIÓN DE
HIDRÓGENO PARA CONTROLAR NIVELES DE HIDRÓGENO Y PESO
MOLECULAR DE POLÍMERO EN UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN.

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. _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-177571- -00000-0000

Fecha: 2011-12-23 11:41:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 201

**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/US2010/001843 **Fecha** 28 de junio de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/002498 A1 **Fecha** 06 de enero de 2011

6 TÍTULO (54) EL USO DE CATALIZADORES DE DEPURACIÓN DE HIDRÓGENO PARA CONTROLAR NIVELES DE HIDRÓGENO Y PESO MOLECULAR DE POLÍMERO EN UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN.

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

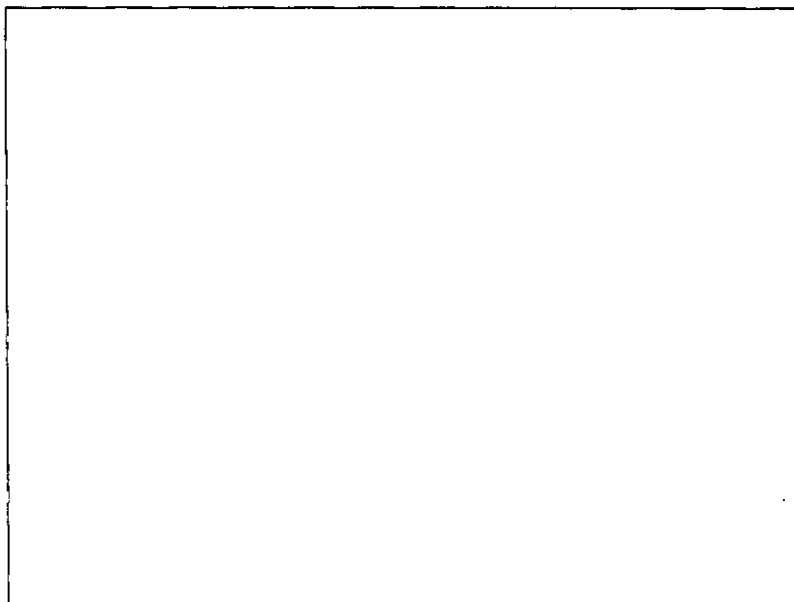
(31) Número de Solicitud

61/221.312

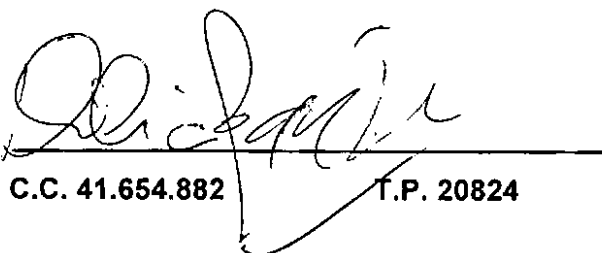
9 Comprobante de pago No. 11-97592 // 11-119304 // 11-119305 // 11-119460

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

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41.654.882 T.P. 20824

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **MURRAY, Rex, E.**
(1206 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 2.) **BEAULIEU, William, B.**
(1209 Willow Park Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 3.) **YANG, Qing**
(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 4.) **DING, Errun**
(5906 Woodland Road, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 5.) **GLASS, Gary, L.**
(12600 N 3980 Road, Dewey, Oklahoma 74029, Estados Unidos de América);
- 6.) **SOLENERGER, Alan, L.**
(1209 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 7.) **SECORA, Steven, J.**
(5932 Martin Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América).

000002

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0097592
		Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 16:44:47

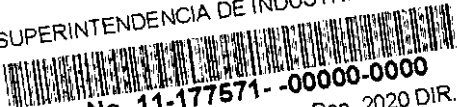
RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** 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. LUNDITARIO	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. 11-177571- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:41:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 201

000003

0386

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119304
		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. UNIDITARIO 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: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-177571- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:41:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 201

000004

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

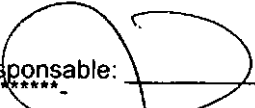
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119305
		Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2011 - 07:25:43

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. 11-177571- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:41:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 201

000005

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

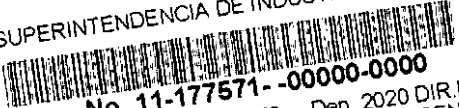
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 119460
		Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2011 - 07:25:43

RECIBIDO DE : CLARKE MODET				NI 830.008.643	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325090791	07/12/2011	48.105.000.00

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

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-177571- -00000-0000
Fecha: 2011-12-23 11:41:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 201

000006

5 Crp.

P. 853

④

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

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

Clarke, Modet & Co.

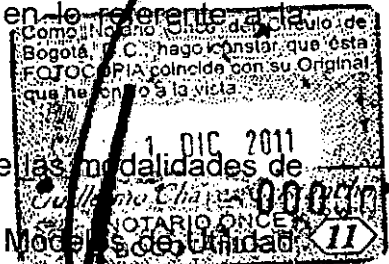
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

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

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



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

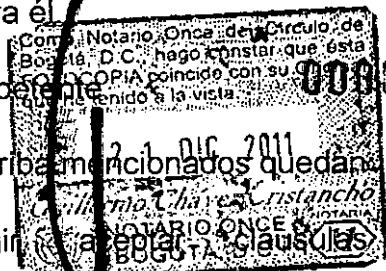
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

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

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

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

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



06/5.42

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

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

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

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

Por: (Firmado) Michael E. Lee

Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

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

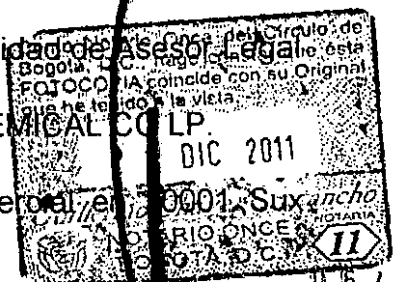
Expedido hoy día 16 de Octubre, 2006, el suscrito Notario CERTIFICA que:

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

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

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

4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 20001, Suiza



TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUIRRA
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



APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

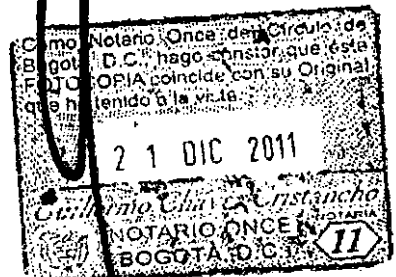
1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. Ha sido firmado por KIM GREGG
3. Obrando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Comisión vence 08-03-10

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.

67542
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 DIC 11 A 10: 53

nos

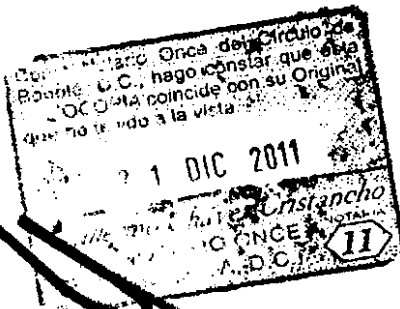
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERNA

539789

Juan Picardaita

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEGA
LAS FUNCIONES INDICADAS





9-853.

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by KIM GREGG

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

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

CERTIFIED

5. at Austin, Texas

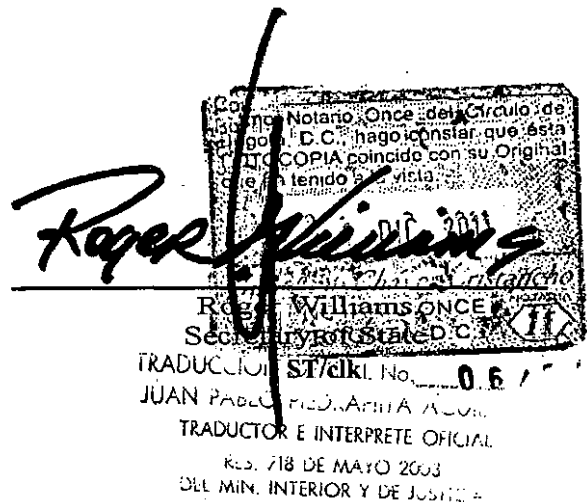
6. on November 1, 2006

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-558217

9. Seal

10. Signature: 000012



COLOMBIA

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

TRADICION OFICIAL No. 081512

JUAN PABLO RUIZ ANITA AGUIRRE

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signatura

Granted and signed at

on this

16

day of

OCTOBER

of 2006

Michael E. Lee
Assistant General Counsel -- IP

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

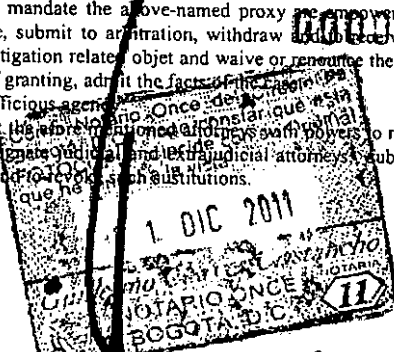
Delaware

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 litigation.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the above-named persons with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys to substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.



TRADUCCION OFICIAL No. 06-1512
JUAN PABLO MEDARITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST. J

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

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

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

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

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

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

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

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

Notario Público

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

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

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

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

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

Notario Público

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

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

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

91 - 15.000.115020 INMEXIA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

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

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

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

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

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

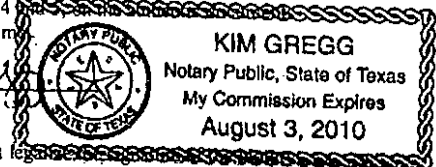
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Assistant General Counsel - I.P. of the juridical person Chirona Phillips Chemical Co LP

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

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

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

Kim Gregg
Notary Public



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

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

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

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

Notary Public

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

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

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona sistemas catalizadores duales que contienen un catalizador de metalloceno y un catalizador de depuración de hidrógeno, y
5 procesos de polimerización que emplean estos sistemas catalizadores duales. Debido a una reducción de los niveles de hidrógeno en los procesos de polimerización, los polímeros de olefina producidos de estos procesos de polimerización pueden tener un peso molecular mayor, un índice de fusión
10 menor, y niveles mayores de insaturación.

000014

**EL USO DE CATALIZADORES DE DEPURACIÓN DE HIDRÓGENO PARA
CONTROLAR NIVELES DE HIDRÓGENO Y PESO MOLECULAR DE POLÍMERO
EN UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN**

5

REFERENCIA A LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos Serie No. 61/221,312, 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 debido a la presencia de hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización. En tales sistemas, el hidrógeno puede reducir el peso molecular e incrementar el índice de fusión del polímero producido en el reactor de polimerización.

Por lo tanto, podría ser benéfico producir poliolefinas que usen un sistema catalizador a base de

000015

metalloceno, donde el impacto negativo de hidrógeno en el peso molecular del polímero se puede reducir o controlar. Por consiguiente, es para estos fines que la presente invención se dirige.

5

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/o con niveles más altos de insaturación. Los procesos descritos en la presente pueden reducir y/o controlar el nivel o cantidad de hidrógeno presente durante el proceso de polimerización.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora. Esta composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador, en donde:

el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno; y

el componente de catalizador II comprende un catalizador de depuración de hidrógeno.

Generalmente, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora puede estar en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 10,000:1, tal como,

000016

por ejemplo, desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 500:1.

De acuerdo con otro aspecto de la presente
5 invención, se proporciona un proceso de polimerización de olefina. Este 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 olefina, en donde
10 la composición de catalizador comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador, en donde:

el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno; y

15 el componente de catalizador II comprende un catalizador de depuración de hidrógeno.

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

La **FIG. 1** presenta las estructuras y abreviaturas para ciertos compuestos metalloceno discutidos en la
25 presente.

000017

DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. Al grado que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente por 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 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, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente. De manera similar, un polímero de etileno podría incluir homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un 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.

000018

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un proceso de copolimerización podría involucrar poner en
5 contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por 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
10 polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), el cual puede estar presente en los compuestos metalloceno descritos en la presente. Cuando se usa 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
15 de polimerización, simplemente será referido como "hidrógeno".

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

000019

se usa sin considerar la función actual del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se usa para distinguir este componente de la composición catalizadora del(los) compuesto(s) metaloceno.

Los términos "óxido sólido químicamente tratado", "soporte activador", "compuesto óxido sólido tratado", y 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 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 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 presente invención puede ser un óxido sólido

000020

químicamente tratado. El término "activador", como se usa en la presente, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de
5 contacto de un componente metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya tal ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa sin considerar el
10 mecanismo de activación actual. Los activadores ilustrativos incluyen compuestos iónicos de ionización, soportes activadores, aluminoxanos, organoboro u organoborato, y similares. Los compuestos aluminoxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos de ionización generalmente
15 son referidos como activadores si se usan en una composición catalizadora en la cual un soporte activador no está presente. Si la composición catalizadora contiene un soporte activador, entonces el aluminoxano, organoboro u organoborato, y materiales iónicos de ionización son
20 típicamente referidos como co-catalizadores.

El término "compuesto fluoroorgano boro" se usa en la presente con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto fluoroorgano borato" también tiene su significado usual para
25 referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto

000021

fluoroorgano boro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos son generalmente y colectivamente referidos como "compuestos organoboro u organoborato".

5 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 η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de
10 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 comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo,
15 tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, y similares. En algunos contextos, el metalloceno es referido simplemente como el
20 "catalizador", en la misma forma el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse a, por ejemplo, un compuesto organoaluminio. El metalloceno también se usa en la presente para incluir compuestos mono-ciclopentadienilo o de intercalación media, así como también compuestos que
25 contienen al menos un anillo ciclodienilo y compuestos que

000022

contienen ligandos boratabenceno. Además, el metalloceno también se usa en la presente para incluir compuestos metalloceno dinucleares, es decir, compuestos que comprenden dos porciones metalloceno unidas por un grupo de conexión, tal como un grupo alquenilo que resulta de una reacción de metátesis de olefina o una versión saturada que resulta de la hidrogenación o derivación.

Los términos "composición catalizadora", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador", y similares, no dependen del 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, el compuesto metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una 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 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.

000023

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

000024

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 y/o catalizador de depuración de hidrógeno (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 el compuesto metalloceno y/o el catalizador de depuración de hidrógeno y el monómero de olefina, reaccione para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el componente o compuesto organoaluminio precontactado se describe comprendiendo un compuesto organoaluminio que se usa para preparar la mezcla precontactada.

000025

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

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
15 del cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes de catalizador que fueron contactados por un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente para describir la mezcla de compuestos metalloceno y/o catalizadores de
20 depuración de hidrógeno, monómeros de olefina, compuestos organoaluminio, y soportes activadores formados de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales agregados para integrar la mezcla postcontactada.
25 Frecuentemente, el soporte activador comprende un óxido

sólido químicamente tratado. Por ejemplo, el componente adicional agregado para integrar la mezcla postcontactada puede ser un óxido sólido químicamente tratado (uno o más de uno), y opcionalmente, puede incluir un compuesto
5 organoaluminio el cual es el mismo o diferente del compuesto organoaluminio usado para preparar la mezcla pre-contactada, como se describe en la presente. Por consiguiente, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y
10 aquel componente después que la mezcla se ha preparado.

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

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

000027

descripción en virtud de la invención previa.

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

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de 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

000028

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
5 una porción es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , o en un lenguaje alternativo que tiene desde 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en la presente, se refiere a una porción que se puede seleccionar independientemente de un grupo hidrocarbilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
10 13, 14, 15, 16, 17, o 18 átomos de carbono, así como también cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_6), y también incluyendo cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_2 a C_4 y C_{10} a C_{12}).

15 De manera similar, otro ejemplo representativo sigue para la relación molar del componente de catalizador I al 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
20 catalizador I a componente de catalizador II está en un intervalo desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1, los Solicitantes intentan citar que la relación molar puede ser aproximadamente 50:1, aproximadamente 60:1, aproximadamente 70:1, aproximadamente 80:1, aproximadamente
25 90:1, aproximadamente 100:1, aproximadamente 120:1,

000029

aproximadamente 140:1, aproximadamente 160:1, aproximadamente 180:1, aproximadamente 200:1, aproximadamente 220:1, aproximadamente 240:1, aproximadamente 260:1, aproximadamente 280:1, aproximadamente 300:1, aproximadamente 320:1, 5 aproximadamente 340:1, aproximadamente 360:1, aproximadamente 380:1, aproximadamente 400:1, aproximadamente 420:1, aproximadamente 440:1, aproximadamente 460:1, aproximadamente 480:1, o aproximadamente 500:1. Adicionalmente, la relación molar puede estar dentro de cualquier intervalo desde 10 aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1 (por ejemplo, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 200:1), y esta también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 50:1 y aproximadamente 500:1 (por ejemplo, la relación molar 15 está en un intervalo desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 150:1 o desde aproximadamente 250:1 a aproximadamente 450:1). Igualmente, todos los otros intervalos descritos en la presente se deberán interpretar en una manera similar a estos dos ejemplos.

20 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 25 manera similar, si por cualquier razón los Solicitantes

000330

eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia de la que los Solicitantes pueden no estar conscientes en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los

5 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

10 la medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia de la que los Solicitantes pueden no estar conscientes al momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "uno", "el", etc., se proponen

15 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 uno, o mezclas o combinaciones de más de un, soporte

20 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

25 esencialmente de" o "consistir de" los diversos componentes o

0000331

etapas. Por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención puede comprender; alternatively, puede consistir esencialmente de; o alternatively, puede consistir de; (i) componente de catalizador I, (ii) 5 componente de catalizador II, (iii) un soporte activador, y (iv) un compuesto organoaluminio.

10

15

20

25

000032

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 una composición catalizadora, 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), en donde:

el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno; y

el componente de catalizador II comprende un catalizador de depuración de hidrógeno.

En otro aspecto, se proporciona un proceso de polimerización de olefina y, en este aspecto, 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 olefina, en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un activador (por ejemplo, un soporte

000033

activador y, opcionalmente, un compuesto organoaluminio), en donde

el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno; y

5 el componente de catalizador II comprende un catalizador de depuración de hidrógeno.

En estos y otros aspectos, la relación molar del componente de catalizador I al componente de catalizador II en la composición catalizadora puede estar en un intervalo
10 desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 10,000:1, o desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1000:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 500:1. Adicionalmente, el componente de catalizador II, que comprende un catalizador de depuración de hidrógeno, puede
15 tener una actividad de remoción de hidrógeno mayor que aproximadamente 5,000 moles de hidrógeno (H_2) por mol de catalizador de depuración de hidrógeno por hora (es decir, el catalizador de depuración de hidrógeno puede remover más de aproximadamente 5,000 moles de hidrógeno del proceso de
20 polimerización por hora, para cada mol del catalizador de depuración de hidrógeno presente).

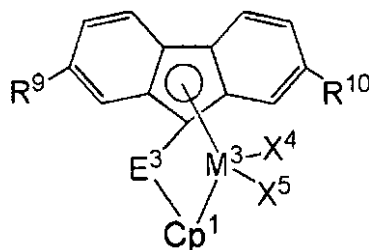
COMPONENTE DE CATALIZADOR I

Una composición catalizadora de la presente
25 invención comprende el componente de catalizador I, el cual

000034

puede comprender uno o más compuestos metaloceno. Generalmente no existe limitación en la selección del compuesto metaloceno, o compuestos, que se pueden usar en el componente I de las composiciones catalizadoras y procesos de polimerización descritos en la presente. Frecuentemente, en un compuesto metaloceno del componente de catalizador I, el metal de transición es Ti, Zr, o Hf (o puede ser más de uno, por ejemplo, si un compuesto metaloceno dinuclear es empleado):

En algunos aspectos, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metaloceno puenteado que tiene la fórmula (C):



; 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

000335

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
 5 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
 10 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
 15 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,
 20 cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o
 hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

A menos que se especifique de otra manera, la
 fórmula (C) anterior, cualesquiera otras fórmulas
 estructurales descritas en la presente, y cualesquiera
 25 especies de metalloceno descritas en la presente no se diseña

000035

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
5 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,
10 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
15 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
20 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
25 genéricamente para referirse colectivamente a grupos

000037

alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino, y similares. A menos que se especifique de otra manera, los grupos hidrocarbíl amino 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 hidrocarbilo, hidrocarbíl amino, 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 alqueno 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

000038

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
5 similares. Los ejemplos ilustrativos de grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares. El grupo alquenilo puede ser un grupo alquenilo
10 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
15 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
20 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, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, 2-propil-feniletilo, y similares.
25 A menos que se especifique de otra manera, cualquier porción

000039

arilo sustituido usada en la presente se entiende que incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolilo se entiende que incluye cualquier posición sustituyente posible, es decir, orto, meta, o para.

5 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo. El grupo
10 hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo 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
15 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;
20 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
25 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 12 átomos de

000040

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, E³ puede ser una
5 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
10 miembros, 5 miembros, 6 miembros, o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.

De conformidad con otro aspecto de esta invención, E³ 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
15 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
20 ilustrativos de porciones "arilo" adecuadas para R^{7A} y/o R^{8A} incluyen fenilo, 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,
25 pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo,

000041

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 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 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 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 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

000042

consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} independientemente 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; 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.

10 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 carbono. Por consiguiente, R^9 y R^{10} independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que
15 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-butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^9 y R^{10} son
20 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 indenilo. Frecuentemente, Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo.
25 Cualquier sustituyente en Cp^1 puede ser H o un grupo

000043

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 carbono. Los sustituyentes posibles en Cp^1 pueden
5 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 diferentes de aquellas mostradas en la fórmula
10 (C), por ejemplo, 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, alquenilo, alquilsililo, o alquenilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o alternativamente,
15 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, u octenilo.

De conformidad con un aspecto de esta invención, X^4
20 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, alquenilo,
25 alquilsililo, o alquenilsililo que tiene hasta 8 átomos de

000044

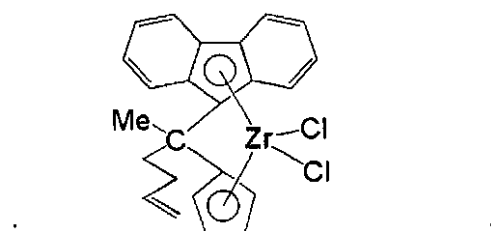
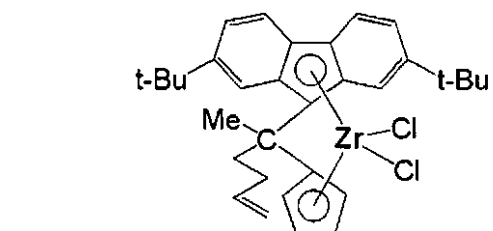
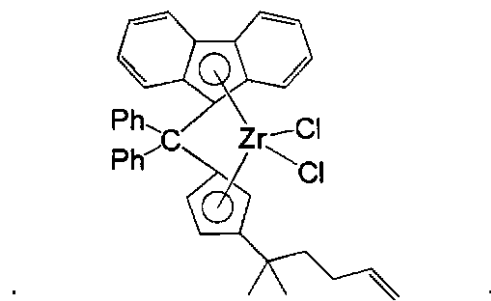
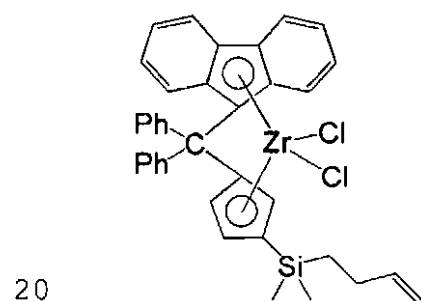
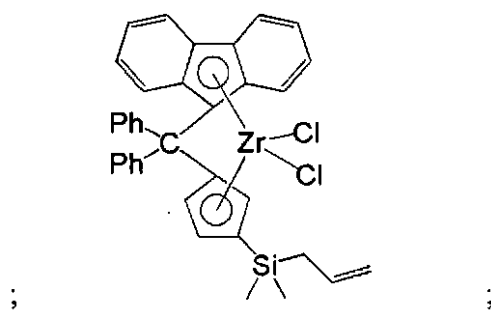
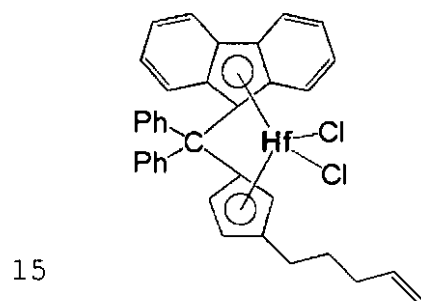
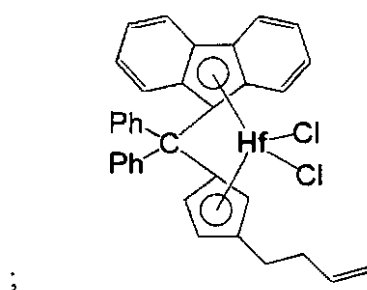
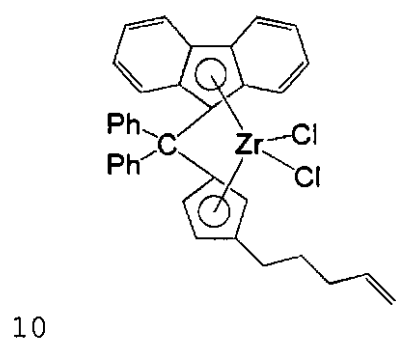
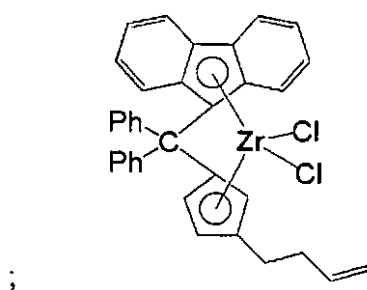
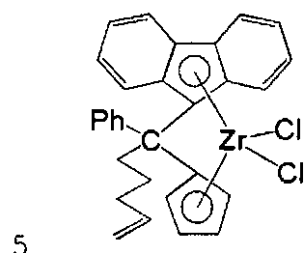
carbono. En estos y otros aspectos, E^3 puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; alternativamente, E^3 puede ser un grupo de puenteo que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en donde E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 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, los siguientes (Ph = fenilo; Me = metilo; y t-Bu = terc-butilo):

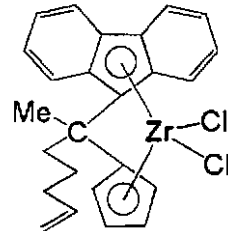
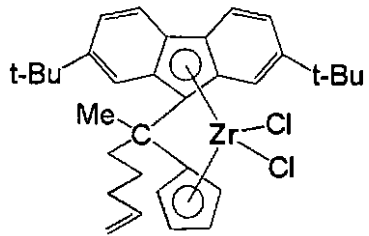
000045



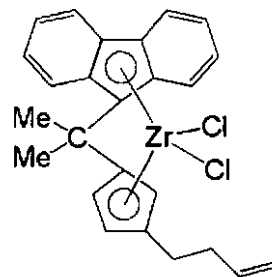
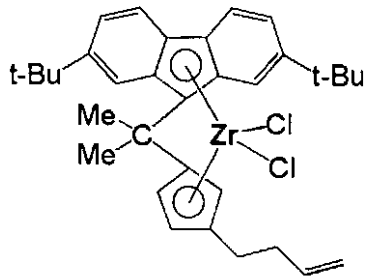
000046



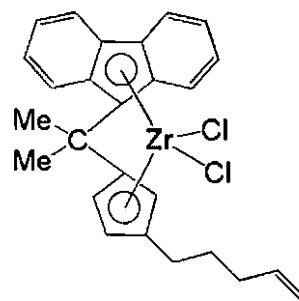
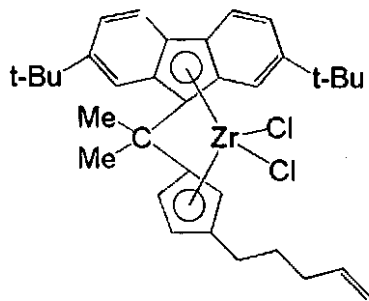
000047



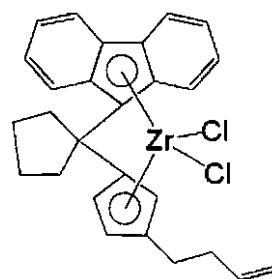
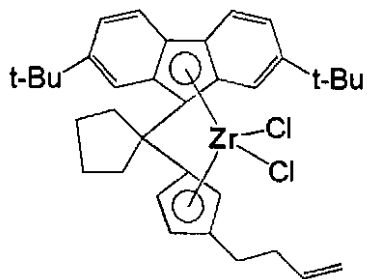
5



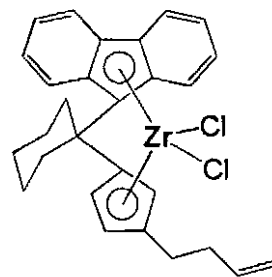
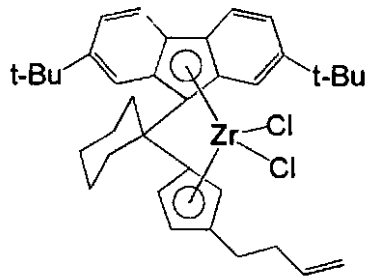
10



15

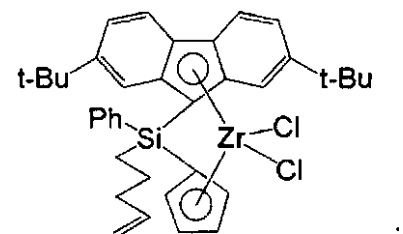
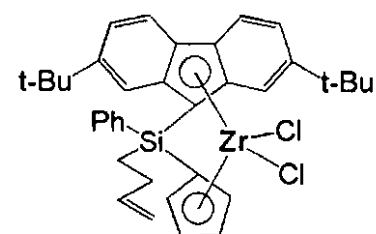
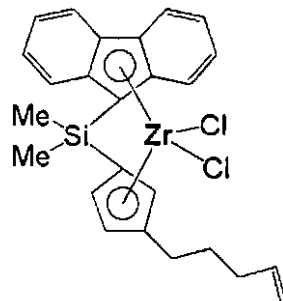
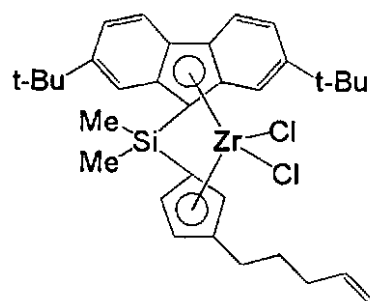
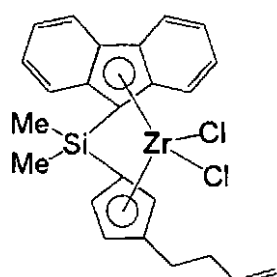
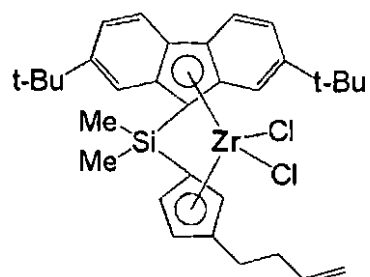
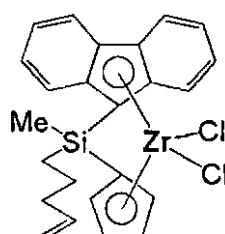
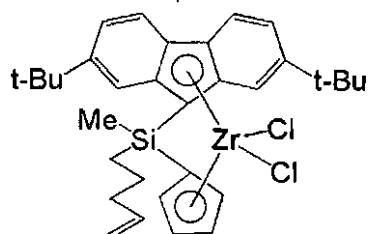
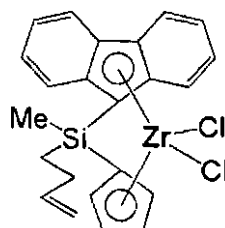
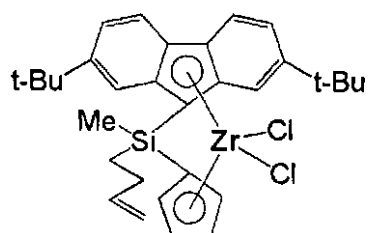


20

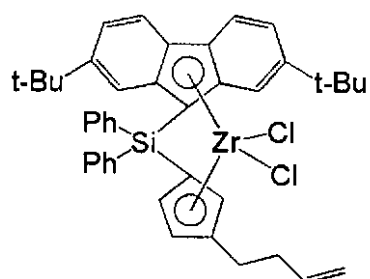


25

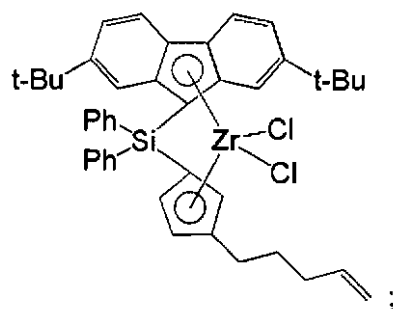
000348



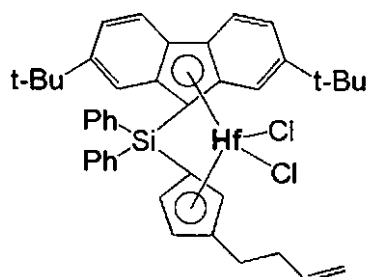
000049



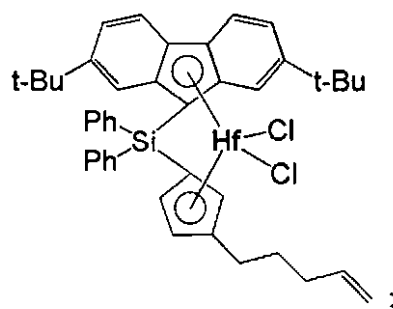
5



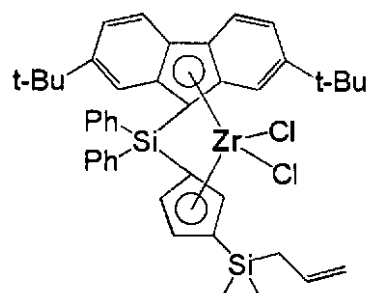
;



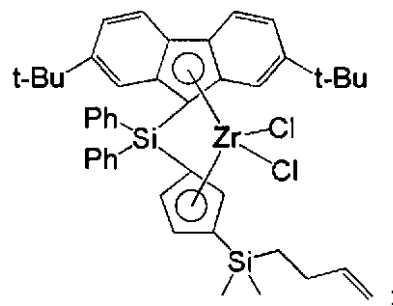
10



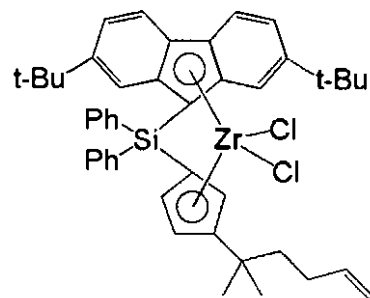
;



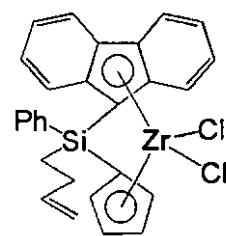
15



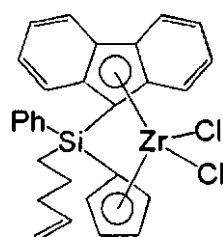
;



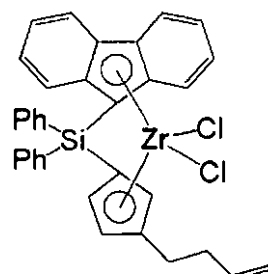
20



;

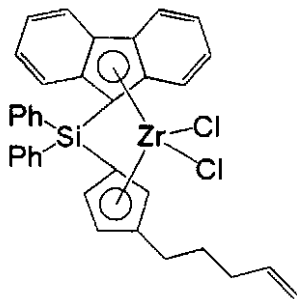


25

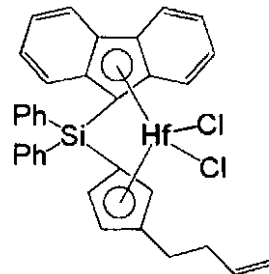


;

000050

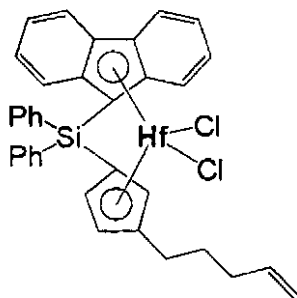


5

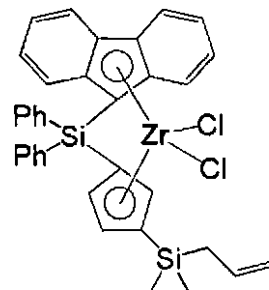


;

;

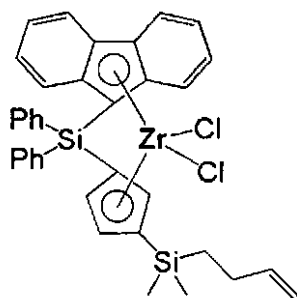


10

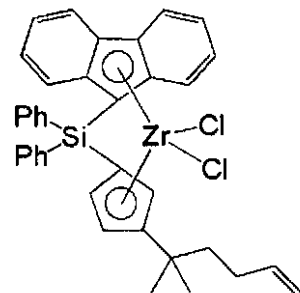


;

;

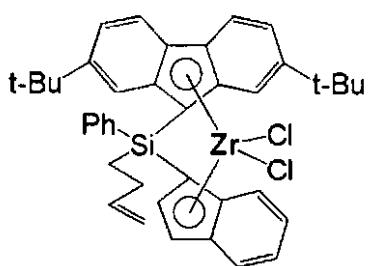


15

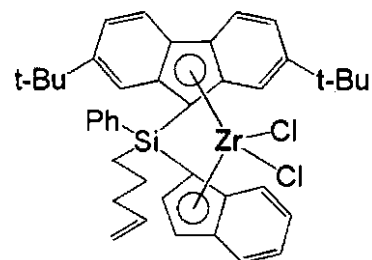


;

;

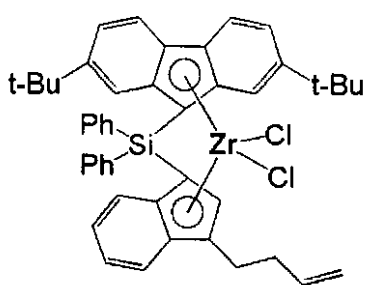


20

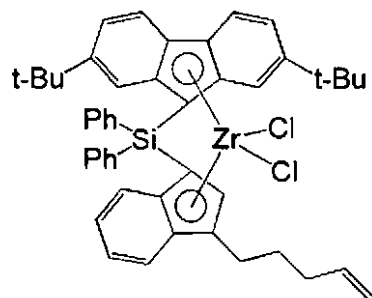


;

;



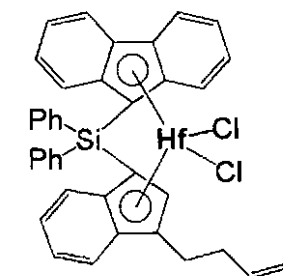
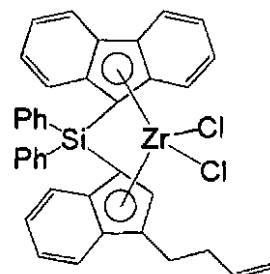
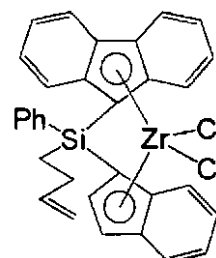
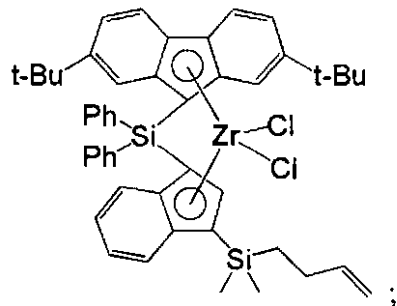
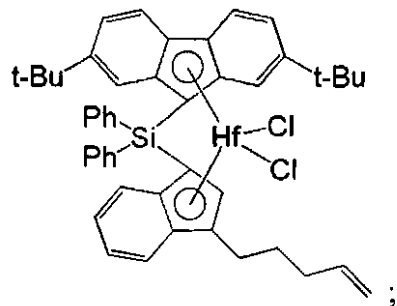
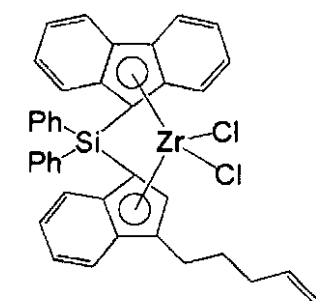
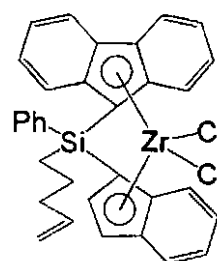
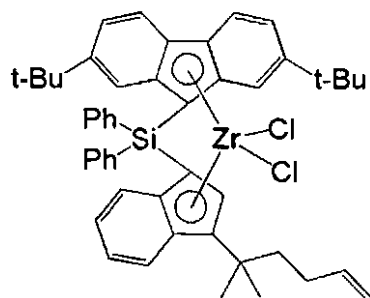
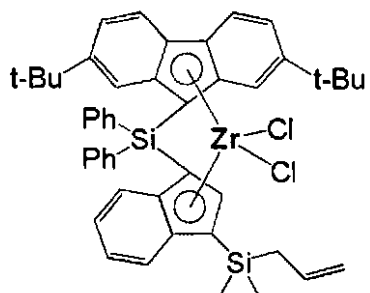
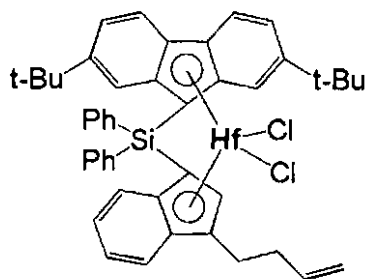
25

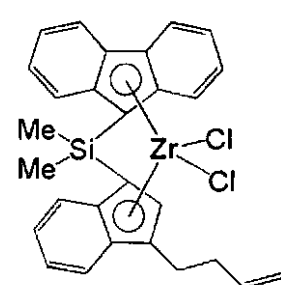
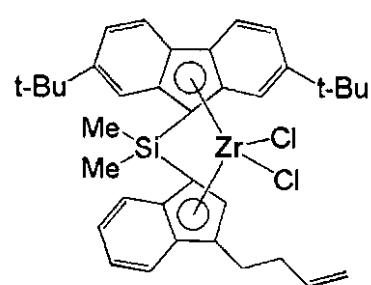
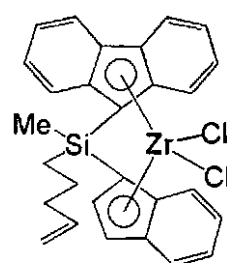
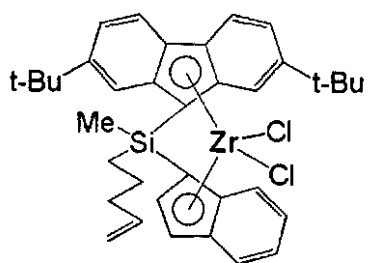
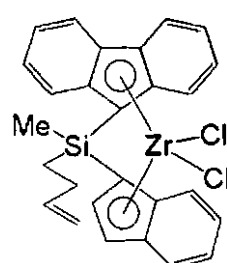
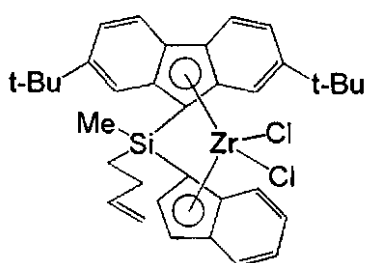
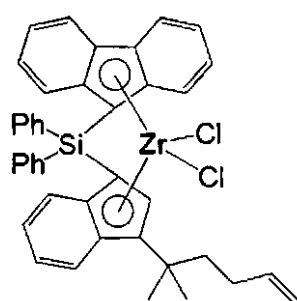
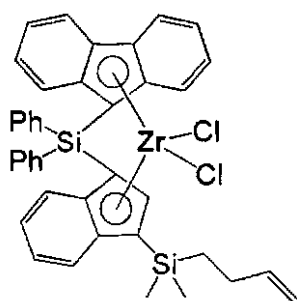
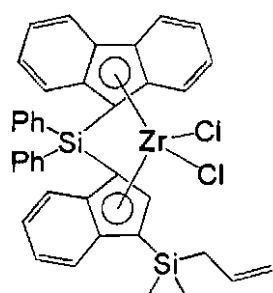
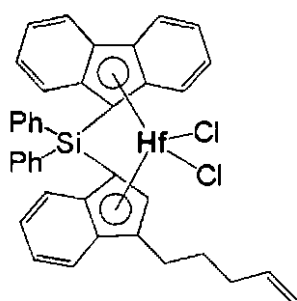


;

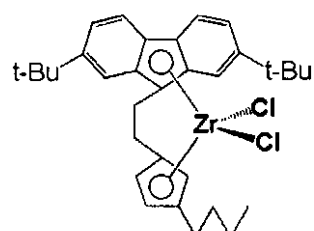
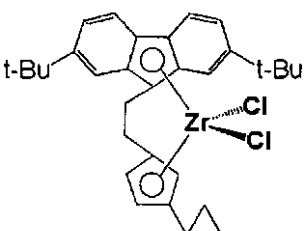
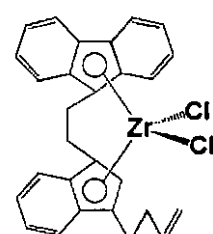
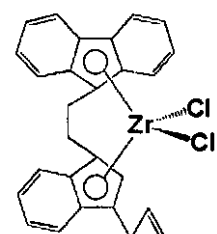
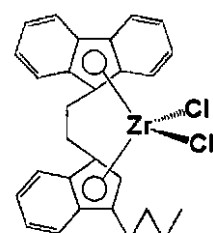
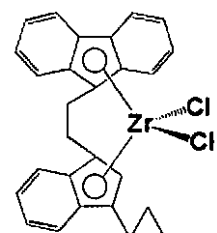
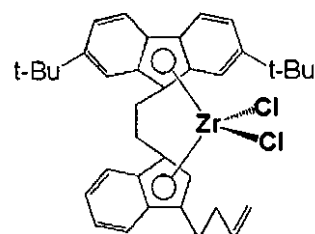
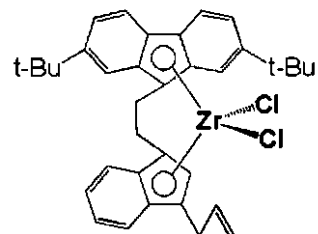
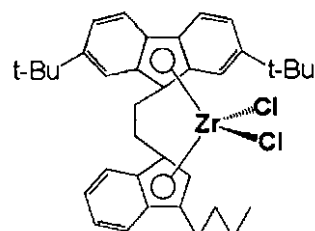
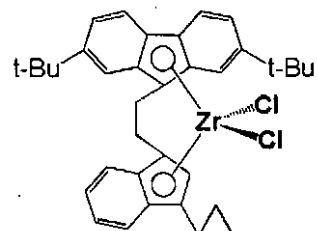
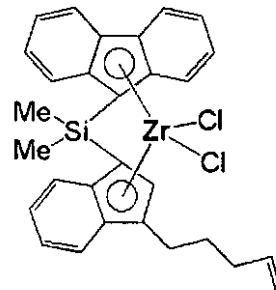
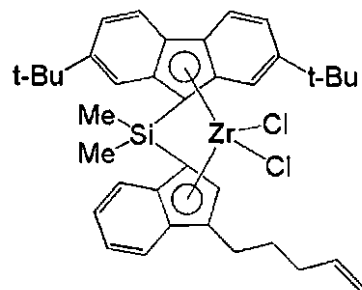
;

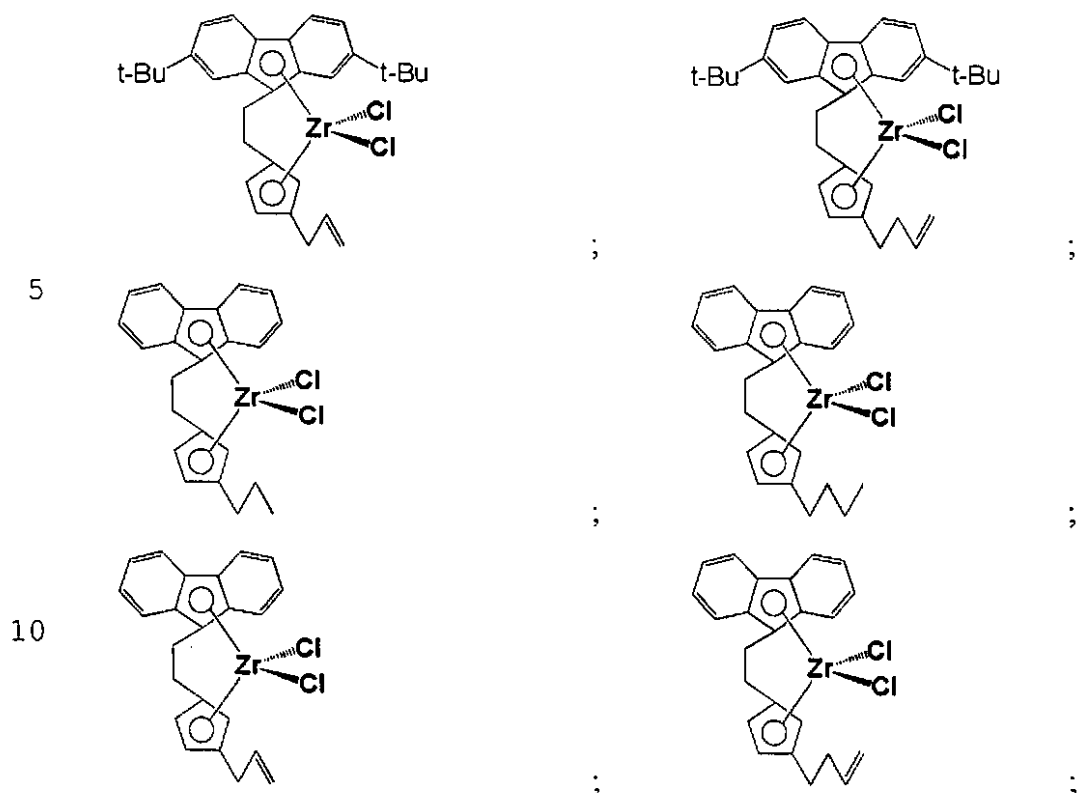
000051





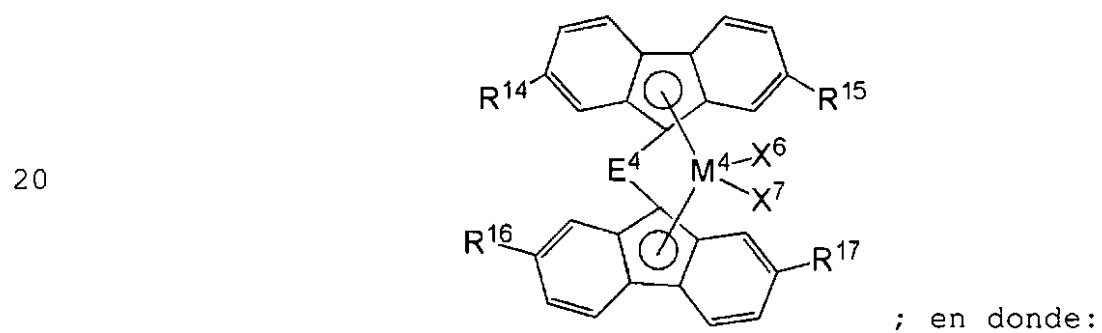
000053





y similares, o cualquier combinación de los mismos.

15 En otros aspectos, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno puenteado que tiene la fórmula (D):



M^4 es Zr o Hf;

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

25 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;

- 5 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
- 10 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
- 15 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
- 20 R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

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

25 alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un

000056

grupo hidrocarbilamino, o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbiloóxido, el grupo hidrocarbilamino, 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 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 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 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 sustituidos por heteroátomo pueden ser formados con heteroátomos nitrógeno, oxígeno o azufre. Mientras que

000057

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.

5 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, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, 10 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 "arilo" adecuadas para R^{12A} y/o R^{13A} incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, 15 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 aspecto, R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, 20 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 metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o 25 fenilo. En aún otro aspecto, al menos uno de R^{12A} y R^{13A} es

000058

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 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-$
 5 $CR^{12C}R^{13C}-$, 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 alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de
 10 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 butilo; alternativamente,
 15 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 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-\text{Si}R^{12D}R^{13D}-$
 20 $\text{Si}R^{12E}R^{13E}-$, 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 o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención,
 25 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H o un

000059

grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternatively, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, o pentenilo; alternatively, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, o butilo; alternatively, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} independientemente pueden ser H, metilo, o etilo; alternatively, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} pueden ser H; o alternatively, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} pueden ser metilo.

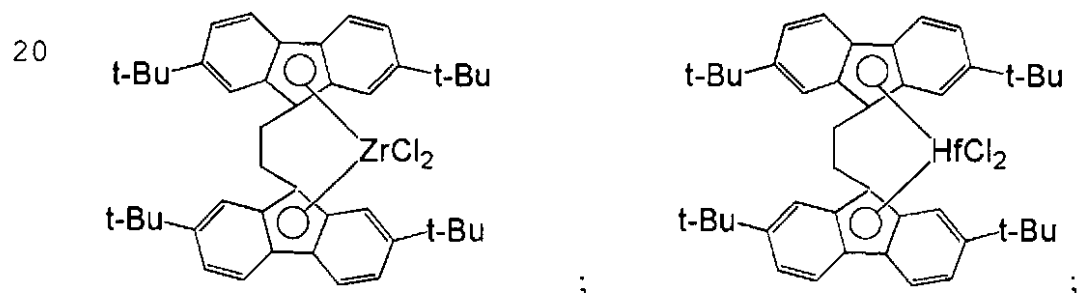
R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} en los grupos fluorenilo en la fórmula (D) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternatively, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{14} , R^{15} , R^{16} , y R^{17} independientemente pueden 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, alternatively, 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-

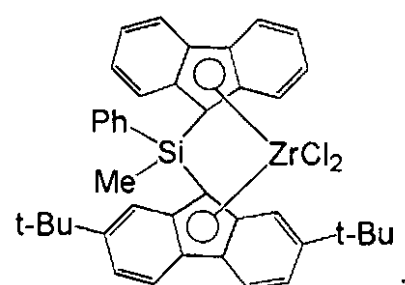
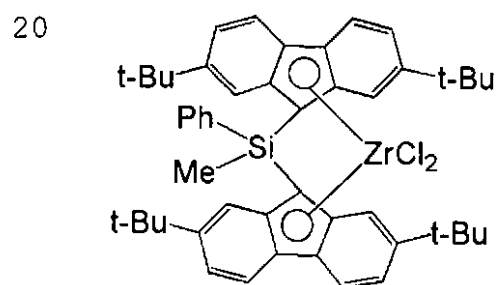
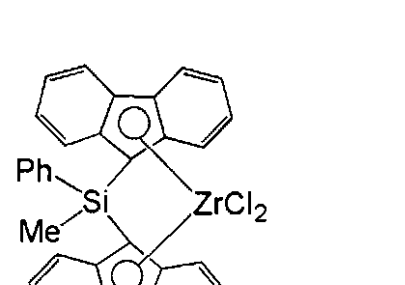
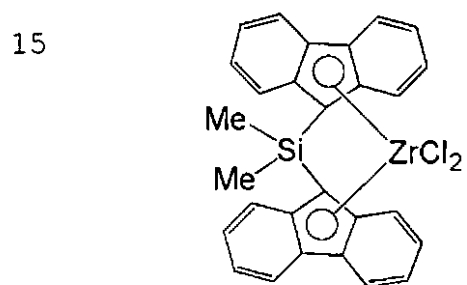
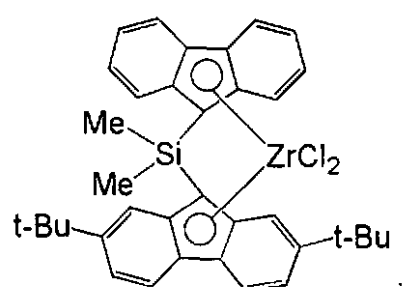
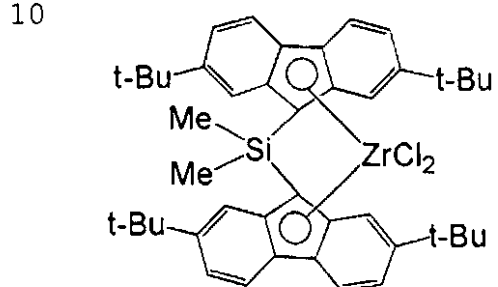
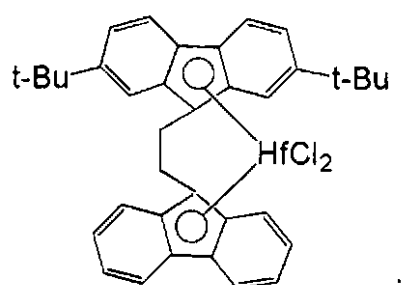
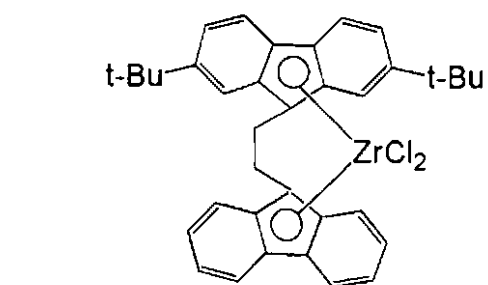
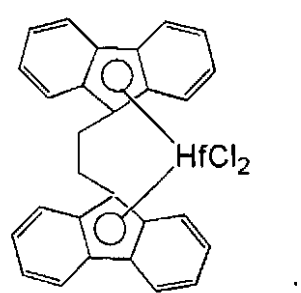
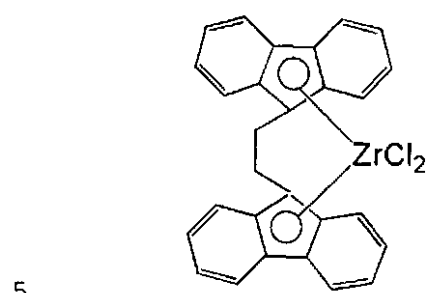
000060

butilo. En estos y otros aspectos, E^4 puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; alternatively, 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; alternatively, 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 alternatively, 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.

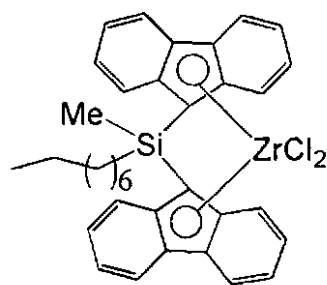
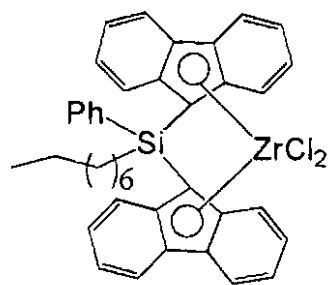
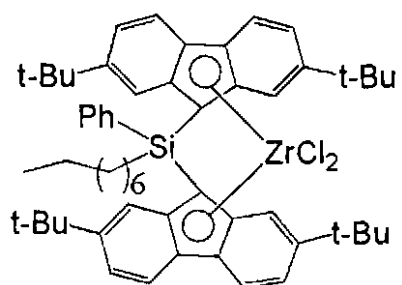
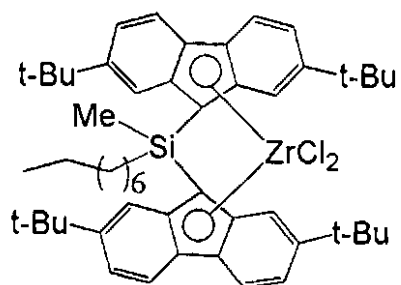
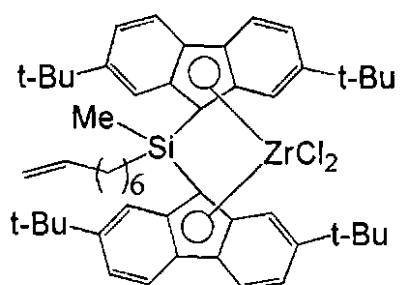
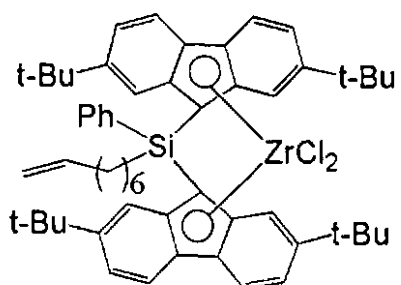
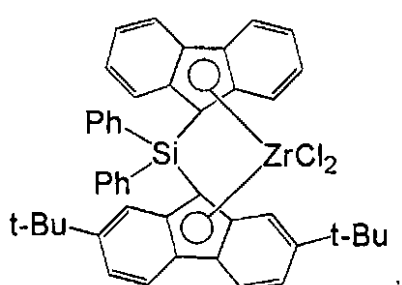
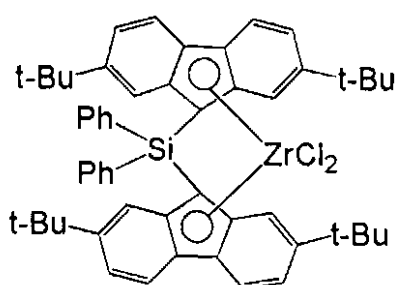
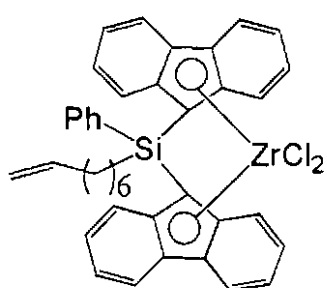
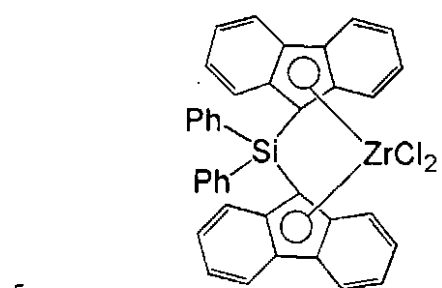
Los ejemplos no limitantes de compuestos ansa-metaloceno que tienen la fórmula (D) que son adecuados para uso en el componente de catalizador I incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



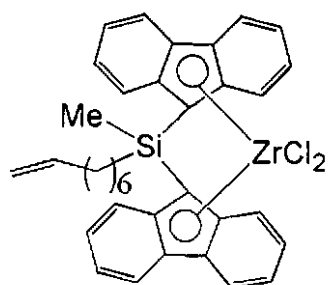
000061



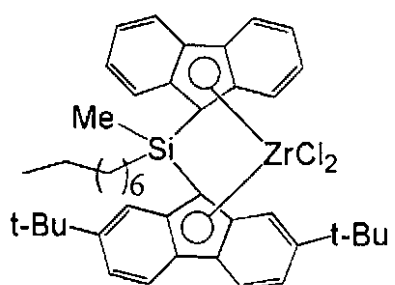
000062



000063

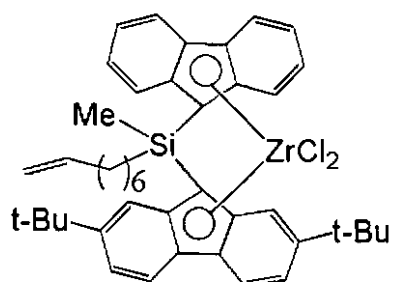


5

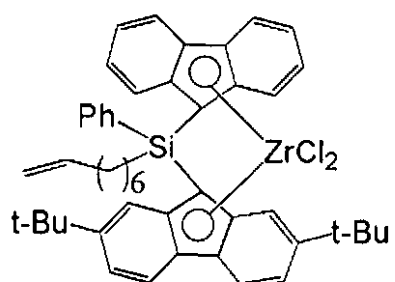


;

;

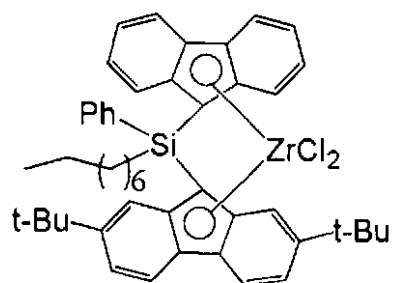


10



;

;

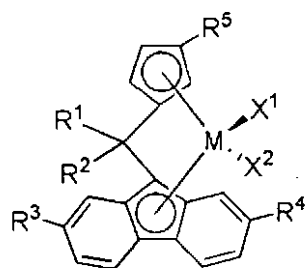


; y similares, o cualquier combinación

15 de los mismos.

También se contempla que el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno puenteado que tiene la fórmula (A):

20



, en donde:

M es Zr o Hf;

25

X¹ y X² son independientemente F, Cl, Br, I,

000064

bencilo, fenilo, o metilo;

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

R^3 y R^4 son independientemente H o un grupo alquilo
5 que 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,
10 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; alternatively, tanto X^1 como X^2 pueden ser
15 bencilo; alternatively, tanto X^1 como X^2 pueden ser fenilo; o alternatively, 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
20 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
25 un aspecto de la presente invención, R^1 y R^2 son

000065

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, 5 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 10 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, octilo, nonilo, o decilo, y 15 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-butilo.

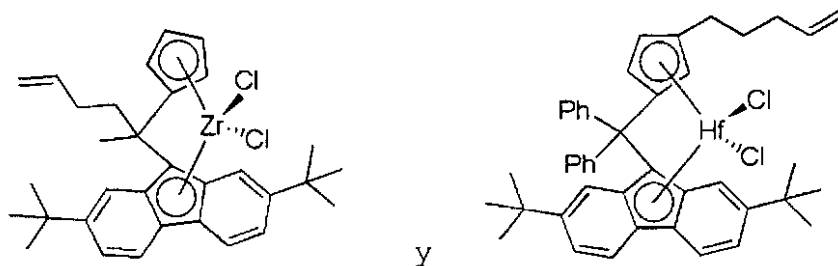
20 En el grupo ciclopentadienilo, R^5 es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. R^5 puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, 25 octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Frecuentemente,

000066

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 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 alquenilo, tal como, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Al menos uno de R^1 , 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-I-A y MET-I-B, respectivamente, en la FIG. 1):



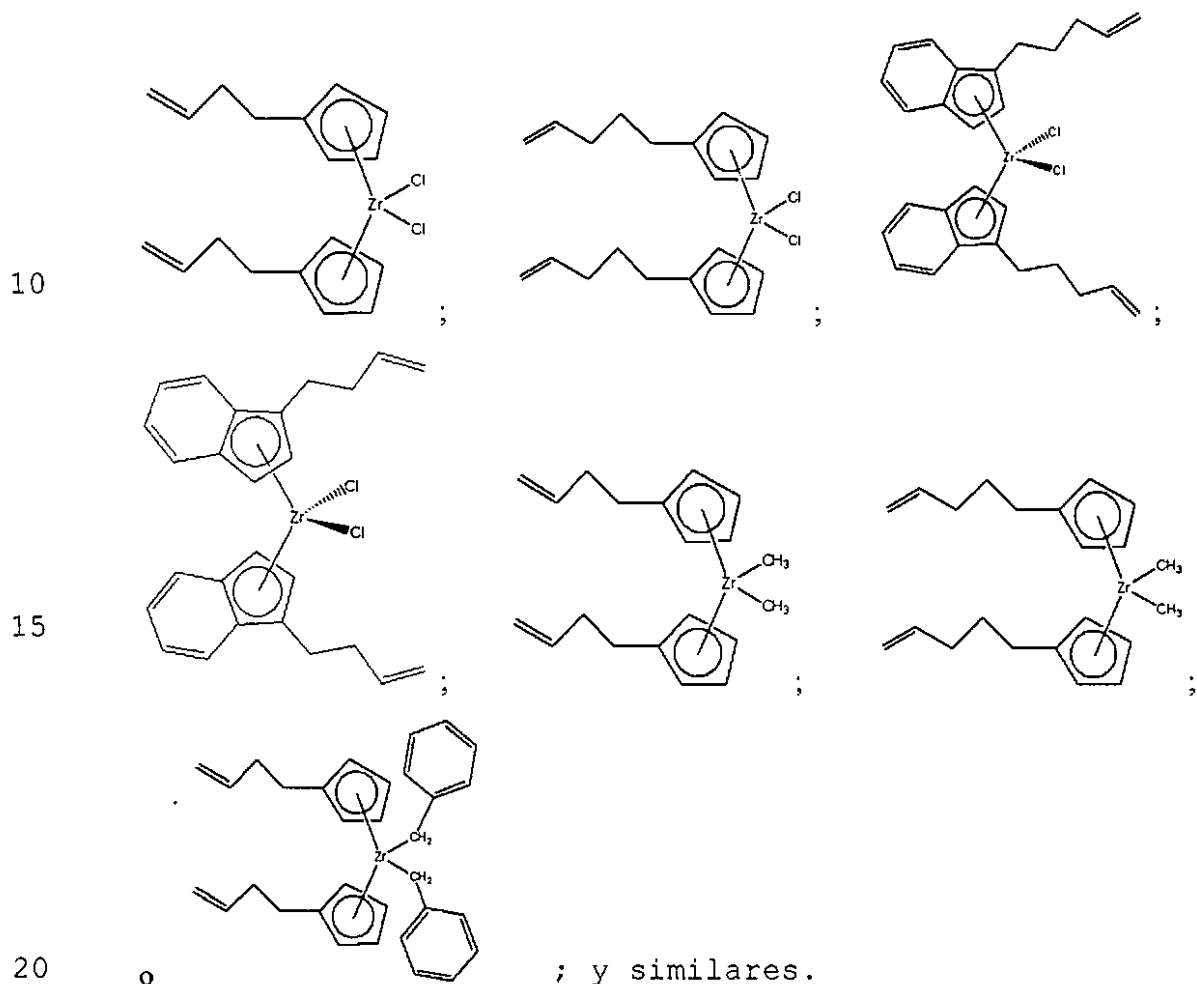
20

Otros compuestos metalloceno puenteados se pueden emplear en el componente I de las composiciones catalizadoras de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a los metallocenos puenteados de la fórmula (C), fórmula (D), y/o fórmula (A).

25

000067

De igual forma, los compuestos metalloceno no puentesados se pueden usar en el componente de catalizador I de la presente invención. Los compuestos no puentesados representativos con sustituyentes alquenoilo incluyen, pero no se limitan a:

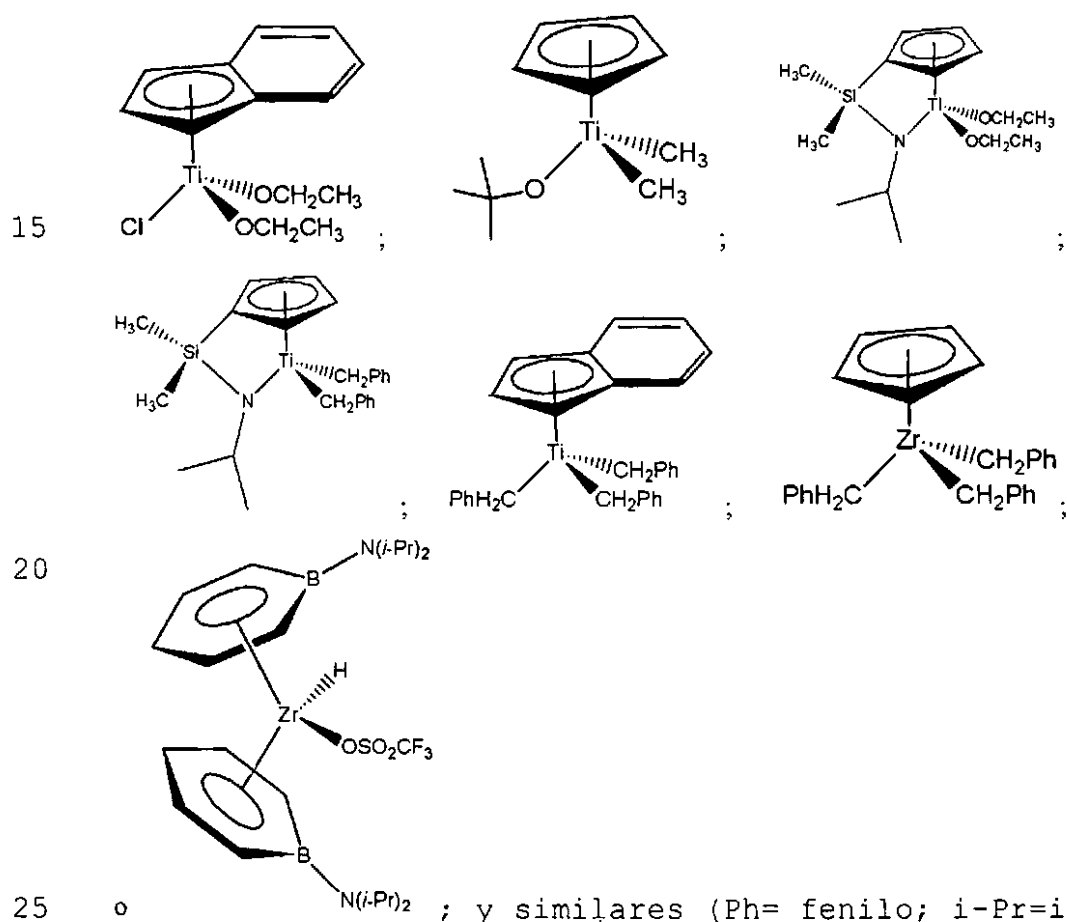


Otros compuestos metalloceno no puentesados se pueden emplear en el componente I de las composiciones catalizadoras de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies metalloceno no puentesado proporcionados anteriormente.

000068

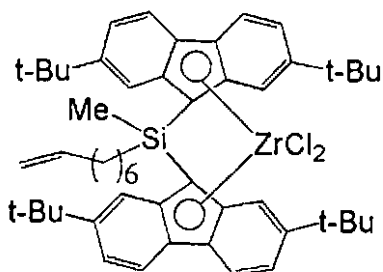
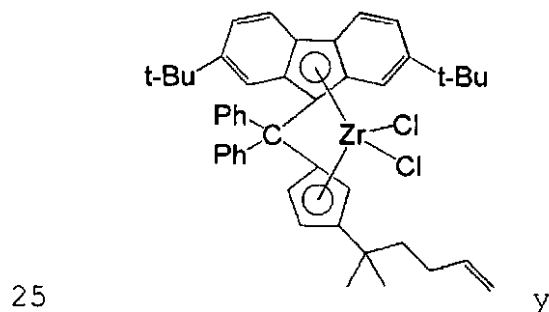
Los compuestos metaloceno no puenteados y/o puenteados representativos, y métodos para producir tales compuestos, que pueden ser empleados en algunos aspectos de esta invención se describen en las Patentes de Estados Unidos
 5 Nos. 5,498,581, 7,226,886, 7,312,283, 7,456,243, 7,468,452, y 7,517,939, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente como referencia en su totalidad.

Otros compuestos metaloceno, incluyendo compuestos ciclodienilo y de intercalación media, se pueden usar en el
 10 componente de catalizador I de la presente invención, y tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



000069

Además, los compuestos metalloceno dinucleares con un grupo de enlace de alquenilo se pueden usar en el componente de catalizador I de la presente invención. Tales metallocenos dinucleares se describen, por ejemplo, en las Publicaciones de Patente de Estados Unidos Nos. 2009-0170690 y 2009-0170691, y Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 12/489,630, la descripción de las cuales se incorporan en la presente como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto dinuclear formado de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (C), de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (D), de dos diferentes compuestos sustituidos con alquenilo que tienen la fórmula (A), de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (C) y un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (D), y así sucesivamente. Para propósitos ilustrativos, los compuestos metalloceno dinucleares se pueden formar de los siguientes compuestos metalloceno representativos que tienen la fórmula (C) y la fórmula (D), respectivamente:



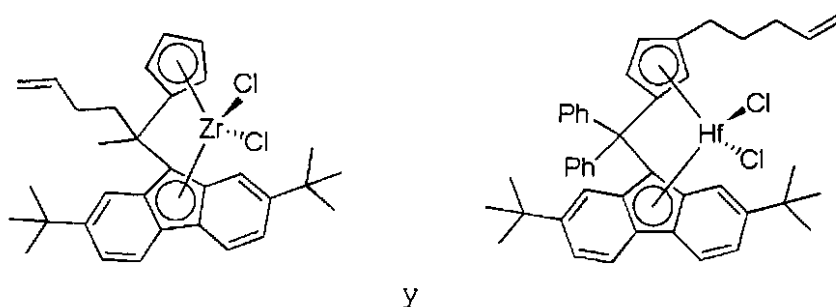
000070

El compuesto metalloceno que tiene la fórmula (C) tiene un sustituyente alquenilo en el grupo ciclopentadienilo y se puede usar para formar un compuesto dinuclear como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2009/0170691. El compuesto metalloceno que tiene la fórmula (D) tiene un sustituyente alquenilo en el átomo de puenteo de silicio y se puede usar para formar un compuesto dinuclear como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2009/0170690. Adicionalmente, cualquiera de dos compuestos metalloceno con sustituyentes alquenilo que tienen la fórmula (C) y la fórmula (D), respectivamente, se pueden usar conjuntamente para formar un compuesto heterodinuclear como se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 12/489,630.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el componente de catalizador I puede comprender un metalloceno puenteado; alternativamente, un metalloceno no puenteado; o alternativamente, un metalloceno dinuclear. En otro aspecto, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que contiene una porción alquenilo. Por ejemplo, un metalloceno no puenteado o puenteado puede contener un sustituyente alquenilo en un ciclopentadienilo, un indenilo, y/o un grupo fluorenilo. Alternativamente, o además, un metalloceno puenteado puede contener un sustituyente alquenilo en el grupo de puenteo (o en el átomo de puenteo). Los

000071

ejemplos no limitativos de tales compuestos de metalloceno puenteados que tienen un sustituyente alquenoilo incluyen las siguientes estructuras (estos compuestos están abreviados como MET-I-A y MET-I-B, respectivamente, en la **FIG. 1**; Ph = fenilo):



10

y

15

20

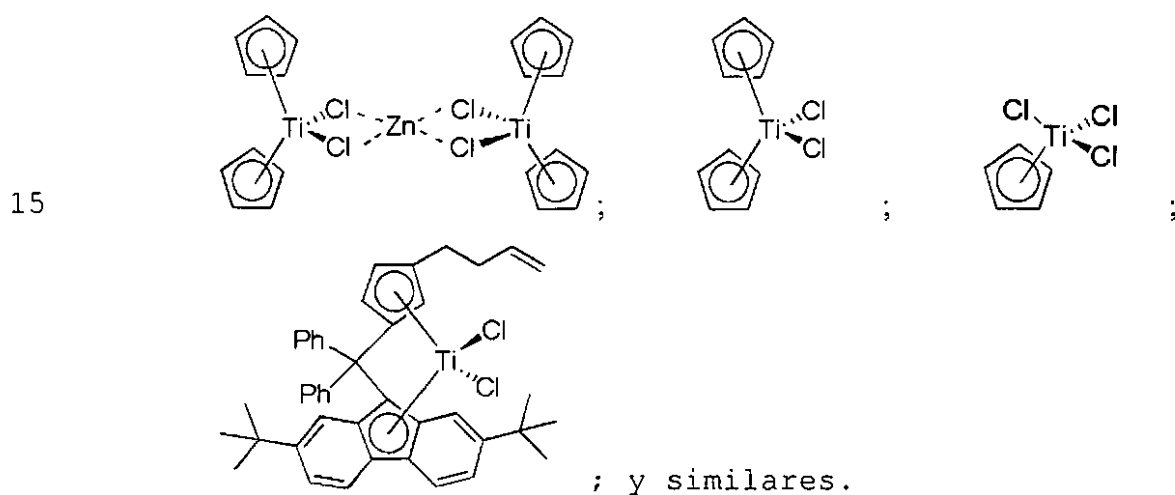
De acuerdo con un aspecto de la invención, el componente de catalizador I puede comprender un metalloceno basado en Ti; alternativamente, un metalloceno basado en Zr; o alternativamente, un metalloceno basado en Hf. En otro aspecto, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (C). En todavía otro aspecto, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (D). En todavía otro aspecto, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (A). Además, el componente de catalizador I puede comprender un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (C) o la fórmula (D), en donde el compuesto metalloceno contiene al menos una porción alquenoilo.

25

000072

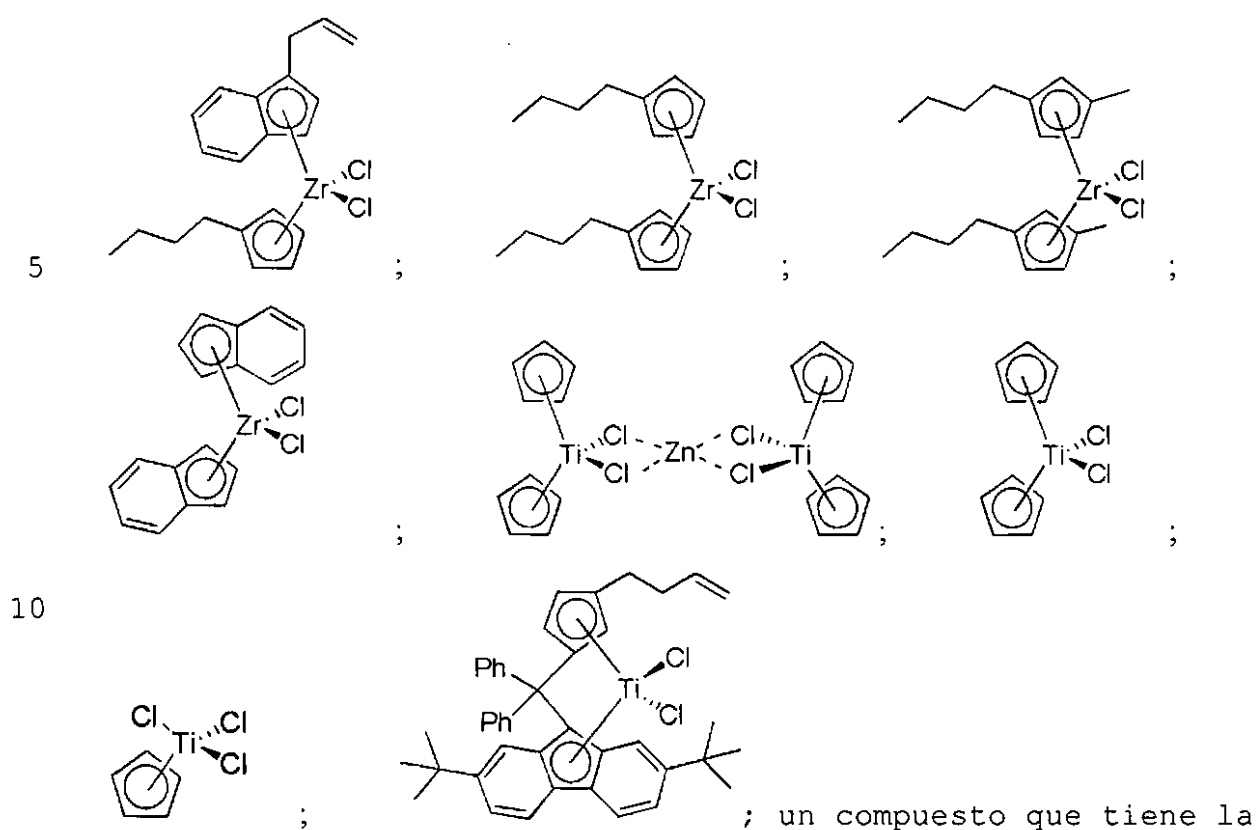
COMPONENTE DE CATALIZADOR II

Una composición catalizadora de la presente invención comprende el componente de catalizador II, el cual puede comprender uno o más catalizadores de depuración de hidrógeno. Frecuentemente, un catalizador de depuración de hidrógeno puede comprender un catalizador de hidrogenación que comprende un metal de transición tal como Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, Ti, Zn, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los catalizadores de depuración de hidrógeno que comprenden Ti pueden incluir los siguientes compuestos:



Los componentes de catalizador II no se limitan a compuestos metalloceno basados en titanio. Por ejemplo, el componente de catalizador II puede comprender al menos uno de los siguientes catalizadores de depuración de hidrógeno:

000073



15

fórmula

$$\begin{array}{c}
 \text{Cp}^2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{E}^5 \quad \text{M}^5 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{Cp}^3
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{X}^8 \\
 \text{X}^9
 \end{array}$$

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

20

(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,

25 7,226,886, y 7,517,939, las descripciones de las cuales se

000074

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;

5 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
10 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

15 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; 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
20 o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

000075

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 invención. En otro aspecto, X^8 y X^9 5 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.

10 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 15 tiene hasta 18 átomos de carbono, o 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 20 como tetrahidroindenilo, indenilo parcialmente saturado, y 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 25 E^5 . En otro aspecto, Cp^2 y/o Cp^3 pueden tener uno o dos

000076

sustituyentes, y cada sustituyente independientemente puede ser H o un grupo 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
 5 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
 10 independientemente puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo.

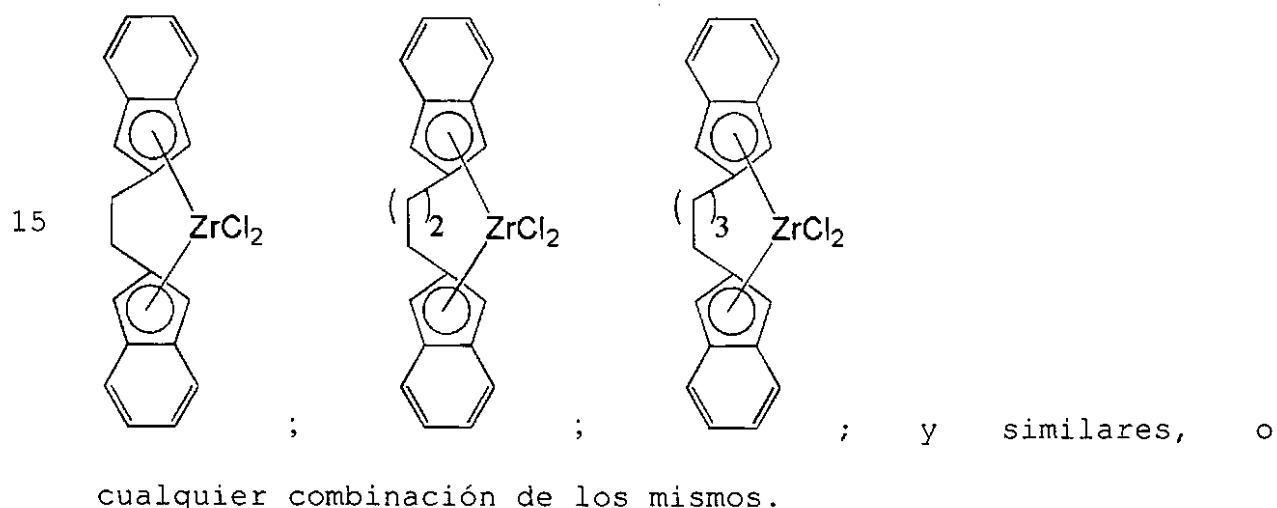
En la fórmula (E), E^5 es un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive. El número entero n puede ser 3, 4, 5,
 15 6, 7, o 8 en algunos aspectos de esta invención; alternativamente, n puede ser 3, 4, 5, o 6; o alternativamente, n puede ser 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
 20 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).
 25 Alternativamente, Cp^2 y Cp^3 independientemente pueden ser

000077

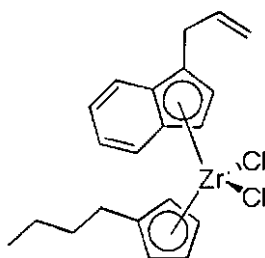
sustituídos con uno o dos sustituyentes, y estos sustituyentes independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, 5 hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, fenilo, tolilo, o bencilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos metaloceno que tienen la fórmula (E) que son adecuados para uso en el 10 componente de catalizador II incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



20 El componente de catalizador II también puede comprender un compuesto dinuclear formado de uno o más catalizadores de depuración de hidrógeno sustituido con alquenilo, tal como un compuesto que tiene la fórmula (E) que contiene un sustituyente alquenilo, o un compuesto que tiene 25 la siguiente fórmula (referida en la presente como MET-II-A):

000073



5

Este compuesto metaloceno no puenteado (MET-II-A) tiene un sustituyente alquenilo en el grupo indenilo y se puede usar para formar un compuesto dinuclear como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 10 2009/0171041, la descripción de la cual se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

De conformidad con un aspecto de la presente invención, el componente de catalizador II puede comprender MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, un compuesto que 15 tiene la fórmula (E), o cualquier combinación de los mismos. De conformidad con otro aspecto de la presente invención, el componente de catalizador II puede comprender 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 20 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 componente de catalizador II comprende MET-II-B; alternativamente, comprende MET-II-C; alternativamente, 25 comprende MET-II-D; alternativamente, comprende MET-II-E;

000079

alternativamente, comprende MET-II-F; alternatively, comprende MET-II-G; alternatively, comprende MET-II-H; o alternatively, comprende un compuesto que tiene la fórmula (E); alternatively, comprende un catalizador de
5 hidrogenación basado en Ru y/o basado en Rh; alternatively, comprende un catalizador de hidrogenación basado en Pt; alternatively, comprende un catalizador de hidrogenación basado en Pd; alternatively, comprende un catalizador de hidrogenación basado en Fe; alternatively,
10 comprende un catalizador de hidrogenación basado en Ni; alternatively, comprende un catalizador de hidrogenación basado en Nb; o alternatively, comprende un catalizador de hidrogenación basado en Ti.

El catalizador de depuración de hidrógeno del
15 componente de catalizador II puede producir un material diferente que el componente de catalizador I produce durante el proceso de polimerización. Por ejemplo, en una polimerización de etileno, el catalizador de depuración de hidrógeno puede producir etano, y/o el catalizador de
20 depuración de hidrógeno puede producir C₄, C₆, C₈, etc., alcanos, y/o el catalizador de depuración de hidrógeno puede producir oligómeros de bajo peso molecular (por ejemplo, el peso molecular más bajo que es producido por el componente de catalizador I).

SOPORTE ACTIVADOR

La presente invención abarca varias composiciones catalizadoras que contienen un activador, el cual puede ser un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador
5 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
10 silicato no en capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato no en capas, o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, los óxidos sólidos químicamente tratados exhiben acidez mejorada en comparación con el
15 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
20 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
25 óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree

000081

que el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, aún en la ausencia de un compuesto organoaluminio, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, y similares.

5 El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones. Mientras que no se pretende que esté sujeto por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente de extracción de electrones
10 aumenta o mejora la acidez del óxido. Por consiguiente, el soporte activador exhibe ya sea acidez de Lewis o Brønsted que típicamente es más grande que la concentración de ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un número más grande de sitios ácidos que el
15 óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxido sólido no tratados y químicamente tratados es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas ácidas.

20 Los óxidos sólidos químicamente tratados de esta invención se forman generalmente de un óxido sólido inorgánico que exhibe comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido es químicamente tratado con un componente de
25 extracción de electrones, típicamente un anión de extracción

000382

de electrones, para formar un soporte activador.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen de poro más grande que
5 aproximadamente 0.1 cc/g. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro más grande que aproximadamente 0.5 cc/g. De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro más grande que
10 aproximadamente 1.0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g. En todavía otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 200 a aproximadamente 800
15 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y
20 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;
25 Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., and Bochmann,

000083

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, 5 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 , 10 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, 15 heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tal como alúmina, compuesto de "óxido mezclado" de 20 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 25 que se pueden usar en el soporte activador de la presente

000092

invención incluyen, pero no se 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
5
10 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).
15 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
20 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
25

000085

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

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

000086

comprende alúmina fluorada; alternativamente comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; 5 alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina revestida con sílice fluorada.

Cuando el componente de extracción de electrones 10 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 al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la adecuación de la sal particular para 15 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. 20 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.

25 Además, las combinaciones de uno o más diferentes

000087

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
5 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
10 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
15 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
20 sólido tratado. En tal proceso, los primer y segundo compuestos de fuente de anión de extracción de electrones pueden ser ya sea los mismos o diferentes compuestos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un
25 material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido

000088

mezclado, o una 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 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 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 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 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

000089

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

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

Se usan varios procesos para formar el óxido sólido químicamente tratado útil en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de
25 anión de extracción de electrones. No se requiere que el

000090

óxido sólido sea calcinado antes de hacer contacto con la fuente de anión de extracción de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina ya sea durante o después que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión de extracción de electrones. El óxido sólido se puede calcinar o no calcinar. Se han reportado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, y 6,750,302, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad.

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

0000391

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

10 El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido químicamente tratado) por consiguiente se puede producir por un proceso que comprende:

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

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

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido
20 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;

25 2) calcinar la primera mezcla para producir una

000092

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

5 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.

10 15

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 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

20 25

000093

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
5 aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Cualquier atmósfera ambiental adecuada se puede emplear durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se conduce en una atmósfera de oxidación, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón,
10 o una atmósfera de reducción, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones,
15 opcionalmente se trata con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (llamado un "agente de sulfatación"), una fuente de
20 ion cloruro (llamado un "agente de cloración") una fuente de ion fluoruro (llamado un "agente de fluoración"), o una combinación de las mismas, y calcinar para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromada,
25 alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-

000093

alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada
5 con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria fluorada-alúmina, sílice
10 tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como una montmorilonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros
15 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.

El óxido sólido químicamente tratado puede
20 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 solvente adecuado
25 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 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 mismos, y combinaciones de los mismos. El ácido triflico y 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

000096

suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o fluoro (F_2) por si solo también se puede usar con el óxido sólido si es fluorado mientras se calcina. El tetrafluoruro de silicio
5 (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.

10 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
15 agregar al óxido formando una pasta aguada del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con una agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y completamente haga contacto con el óxido
20 durante la etapa de 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,
25 perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo,

000097

tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloruro por si solo también se puede usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente
5 para poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

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

000098

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

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

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención típicamente tiene un contenido de alúmina desde aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o desde aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, 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

000099

aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, de alúmina en peso. De 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
5 de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

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

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es
25 desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 100 partes en

000100

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

De acuerdo con otro aspecto de la presente
invención, el soporte activador usado en la preparación de
las composiciones catalizadoras de esta invención comprende
un soporte activador de ion intercambiable, incluyendo pero
20 no limitado a compuestos o minerales silicato y
aluminosilicato, ya sea con estructuras en capas o no en
capas, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta
invención, los aluminosilicatos en capas de ion
intercambiable tales como arcillas pilarizadas se usan como
25 soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido

000101

comprende un soporte activador de ion intercambiable, opcionalmente se puede tratar con al menos un anión de extracción de electrones tales como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente el soporte activador de ion
5 intercambiable no se trata con un anión de extracción de electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y
10 capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas de ion intercambiable tales como arcillas pilarizadas. Aunque el término "soporte" se usa, no se destina a ser entendido como un componente inerte de la
15 composición catalizadora, sino más bien será considerado una parte activa de la composición catalizadora, debido a su asociación íntima con el componente metaloceno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención
20 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,
25 incluyendo cationes de complejo metálico altamente cargado.

000102

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 estructuras 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
5 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
10 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
15 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;
20 smectitas, tanto dioctahédrica (Al) como tri-octahédrica (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; halloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mezclada; las arcillas fibrosas incluyendo
25 pero no limitado a sepiolitas, atapulgitas, y paligorsquitas;

000104

una arcilla serpentina; ilita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de bentonita es
5 montmorillonita.

La arcilla pilarizada se puede pre-tratar si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada es pre-tratada por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, por aproximadamente 3 horas,
10 antes que se 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
15 cuales se abarcan por esta 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,
20 óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada,
25 mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

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

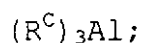
De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos metalloceno y/o catalizadores de depuración de hidrógeno se puede precontactar con un monómero de olefina y un soporte
20 activador por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto metalloceno y/o catalizadores de depuración de hidrógeno, monómero de olefina, y soporte activador se pone en contacto con el
25 compuesto organoaluminio, la composición que adicionalmente

000106

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.

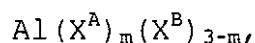
COMPUESTOS ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos organoaluminio. Tales compuestos pueden incluir, 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 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,

000107

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

En un aspecto, X^A es un hidrocarbilo que tiene desde 1 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,
10 propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y similares, en todavía otro aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^B es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 a 18 átomos de carbono, un haluro, o un
15 hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^B se selecciona independientemente de fluoro y cloro. Todavía, en otro 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
20 restringe para ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluros u otros compuestos de agrupamiento de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos organoaluminio adecuados para uso de conformidad con la presente invención incluyen,
25 pero no se limitan a, compuestos trialquilaluminio,

000108

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

La presente invención contempla un método para
20 precontactar un compuesto metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno con un compuesto organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición catalizadora.
25 Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera,

000109

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 postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto organoaluminio completo se puede usar para preparar la composición catalizadora ya sea en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes de catalizador se ponen en contacto en una etapa única.

Además, más de un compuesto organoaluminio se puede usar ya sea en la etapa de precontacto o postcontacto. 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

000110

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

Los otros componentes de catalizador típicamente se ponen en contacto con el aluminóxano en un solvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier solvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, intermediarios, y 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.

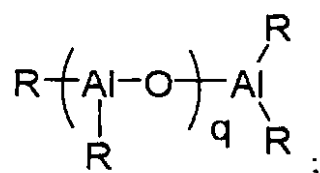
El compuesto aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de

000111

jaula, o mezclas de todas la 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
10 repetición en un aluminoxano lineal. Por consiguiente, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



15 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
20 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, $n_{\text{O}(2)}$ es el
25 número de átomos de oxígeno de dos coordenadas, y $n_{\text{O}(4)}$ es el

número de átomos de oxígeno de 4 coordenadas.

Por consiguiente, los aluminóxanos los cuales se pueden emplear en las composiciones catalizadoras de la presente invención se representan generalmente por las
5 fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R típicamente es un alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Los ejemplos de compuestos aluminóxano que se pueden usar de conformidad con la presente invención
10 incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, 15 neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano, e iso-butilaluminóxano son preparados a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces son referidos como poli(óxido de metil
20 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 Estados Unidos No. 4,794,096, incorporada en la
25 presente para referencia en su totalidad.

000113

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 embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra única de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en la presente.

En la preparación de una composición catalizadora que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) 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 aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,000:1. Opcionalmente, el aluminóxano se puede agregar a una zona de polimerización en intervalos desde aproximadamente 0.01 mg/L a aproximadamente 1000 mg/L, desde aproximadamente 0.1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o desde aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar por varios procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 3,242,099 y 4,808,561, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente para referencia en su totalidad. Por ejemplo, el agua en un solvente orgánico

000114

inerte se puede hacer reaccionar con un compuesto alquil aluminio, tal como $(R^C)_3Al$, para formar el compuesto organoaluminio deseado. Mientras que no se pretende que esté sujeto a esta declaración, se cree que este método
5 sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminio $R-Al-O$ tanto lineales como cíclicas, ambas se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminos se preparan haciendo reaccionar un compuesto alquil aluminio, tal como $(R^C)_3Al$, con una sal
10 hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

COMPUESTOS ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acuerdo con otro aspecto de la presente
15 invención, la composición catalizadora puede comprender un compuesto organoboro u organoborato. Tales compuestos incluyen compuestos boro neutros, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos fluoroorgano boro y compuestos
20 fluoroorgano borato.

Cualquier compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato se puede utilizar con la presente invención. Los ejemplos de compuestos fluoroorgano borato que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se
25 limitan a, aril boratos fluorados tales como

000115

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
tetraquis (pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-
bis(trifluoro-metil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio,
5 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 limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-
10 bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los
mismos. Aunque no se pretende que estén sujeto a la siguiente
teoría, estos ejemplos de compuestos fluoroorgano borato y
fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que
forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan
15 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 bis-boro, u otros compuestos
20 bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la
estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem.
Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768, el contenido de la cual se
incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

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

15

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 mejorar la actividad de la composición de catalizador. Mientras que se pretende que esté sujeto a la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización es capaz de reaccionar con un compuesto metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos metaloceno catiónicos,

25

000117

o compuestos metalloceno catiónico incipiente. De nuevo, mientras que no se pretende que esté sujeto a la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede funcionar como un compuesto de ionización extrayendo completamente o
 5 parcialmente un ligando iónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metalloceno. Sin embargo, el compuesto iónico de ionización es un activador o co-catalizador sin considerar si ioniza el metalloceno, extrae un ligando en una manera para formar un par de iones, debilita el enlace de metal-ligando
 10 en el metalloceno, simplemente coordina a un ligando, o activa el metalloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización active los compuestos metalloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico de ionización
 15 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
 20 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-
 25 bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio,

000118

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-
 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-
 10 dimetilfenil)borato trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
 tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-
 15 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,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato
 20 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,
 tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato
 de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato
 25 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(pentafluorofenil)borato de potasio,
 tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de
 5 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,
 tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de
 10 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,
 tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de
 15 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,
 tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato
 20 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 compuestos iónicos de ionización útiles en
 25 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.

5

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
10 tienen desde 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble de olefina. Esta invención abarca procesos de homopolimerización usando una olefina única tal como etileno o propileno, así como también copolimerización, terpolimerización, etc., reacciones usando
15 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 esto no es un
20 requerimiento. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno frecuentemente tienen 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas,
25 no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas se

000121

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-
5 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
10 de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero no limitado a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar como se describió anteriormente. También se puede emplear el estireno como un
15 monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina es una olefina de C_2-C_{10} ; alternativamente, el monómero de olefina es etileno; o alternativamente, el monómero de olefina es propileno.

Cuando un copolímero (o alternativamente, un
20 terpolímero) se desea, el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, el cual se copolimeriza con al menos un comonómero. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto,
25 los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados incluyen,

pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 5 estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonomero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos.

10 Generalmente, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonomero con base en el peso total del monómero y comonomero. De acuerdo con otro aspecto de la presente 15 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 monómero y comonomero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es desde 20 aproximadamente 0.1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonomero con base en el peso total del monómero y comonomero. Todavía, en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es desde 25 de comonomero con base en el peso total del monómero y

000123

comonómero.

Mientras que no se pretende que esté sujeto a la teoría, donde se usan olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactivos, se cree que una obstrucción
5 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 podrían los mismos sustituyentes de
10 olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactivo es etileno, de modo que las polimerizaciones son ya sea una homopolimerización que involucra solamente etileno, o copolimerizaciones con una
15 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,
20 y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIÓN CATALIZADORA

La presente invención emplea composiciones catalizadoras que contienen el componente de catalizador I,
25 componente de catalizador II, y al menos un activador. Por

000124

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
5 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 adicionales pueden comprender uno o más
10 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.

15 De conformidad con aspectos de la presente invención, se contempla que el componente de catalizador I puede contener más de un compuesto metalloceno puenteado y/o el componente de catalizador II puede contener más de un catalizador de depuración de hidrógeno. Además, los
20 compuestos catalíticos adicionales - diferentes de aquellos especificados en el componente de catalizador I o componente de catalizador II - se pueden emplear en la composición catalizadora y/o el proceso de polimerización, siempre que los compuestos catalíticos adicionales no menoscaben las
25 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 aluminóxano, etc.) y/o más de un compuesto organoaluminio también se puede utilizar.

5 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 compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u
10 organoborato, un compuesto iónico de ionización, y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un soporte activador; alternativamente, la composición catalizadora
15 puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un compuesto aluminóxano; alternativamente, la composición catalizadora puede comprender el componente de catalizador I, componente de catalizador II, y un compuesto organoboro u organoborato; o
20 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.

25 En algunos aspectos, las composiciones

000126

catalizadoras de 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
5 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-
10 titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de las mismas. Adicionalmente, el compuesto organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propialuminio, tri-
15 n-butialuminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, se
20 proporciona una composición catalizadora la cual comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II, un soporte activador, y un compuesto organoaluminio, en donde esta composición catalizadora está sustancialmente libre de compuestos aluminosiloxanos, organoboro u organoborato,
25 compuestos iónicos de ionización, y/u otros materiales

000127

similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos de ionización. En
5 estos aspectos, la composición catalizadora tiene actividad catalizadora, a ser discutida posteriormente, en la ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención puede consistir esencialmente del componente de catalizador I, componente de
10 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 catalizadora por más de aproximadamente 10% de la actividad
15 catalizadora de la composición catalizadora en la ausencia de los materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos materiales. Por ejemplo, una composición catalizadora que comprende el componente de
20 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 aluminóxano, compuestos organoboro u
25 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 un soporte activador, aluminóxano, etc.), opcionalmente un compuesto organoaluminio (uno o más de uno), solamente un compuesto metalloceno de componente de catalizador I, y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno del componente de catalizador II. Por ejemplo, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador; un compuesto organoaluminio; solamente un compuesto metalloceno puenteado que tiene una porción alquénilo; y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, 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); alternativamente, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto metalloceno no puenteado que tiene una porción alquénilo; y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D,

000129

MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que tiene la fórmula (E); alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador, un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto metalloceno dinuclear que tiene un grupo de enlace de alqueno; y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, 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); alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador; un compuesto organoaluminio, solamente un compuesto que tiene la fórmula (C); y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, 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); alternatively, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador; un compuesto organoaluminio; solamente un compuesto que tiene la fórmula (D); y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, 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

alternativamente, la composición catalizadora puede comprender un soporte activador; un compuesto organoaluminio; solamente un compuesto que tiene la fórmula (A); y solamente un catalizador de depuración de hidrógeno seleccionado de un catalizador de hidrogenación que comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, o Ti, 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). En estos aspectos, solamente dos componentes catalíticos están presentes en la composición catalizadora, es decir, un compuesto metalloceno de componente de catalizador I y un catalizador de depuración de hidrógeno de componente de catalizador II. También se contempla que una composición catalizadora de metalloceno dual puede contener menores cantidades de compuestos metalloceno adicionales y/o catalizadores de depuración de hidrógeno, pero esto no es un requerimiento, y generalmente la composición catalizadora dual puede consistir esencialmente de los dos componentes antes mencionados, y en la ausencia sustancial de cualquiera de los materiales adicionales, en donde cualquiera de los materiales catalizadores adicionales no incrementarían/disminuirían la actividad de la composición catalizadora por más de aproximadamente 10% de la actividad catalizadora de la composición catalizadora en la ausencia de los materiales adicionales.

Esta invención adicionalmente abarca los métodos

para producir estas composiciones catalizadoras, tal como, por ejemplo, poner en contacto los componentes de catalizador respectivos en cualquier orden o secuencia.

El compuesto metalloceno del componente de catalizador I, el catalizador de depuración de hidrógeno del componente de catalizador II, o ambos, se puede precontactar con un monómero de olefina si se desea, no necesariamente el 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 metalloceno y/o catalizadores de depuración de hidrógeno, el monómero de 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 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 primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al

000132

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,
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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, metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno, soporte activador, co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo no saturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la reacción de polimerización está procediendo. Alternativamente, dos o más de estos componentes de catalizador se pueden precontactar en un recipiente antes de entrar a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la cual el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un proceso escalonado o por lote en el cual un lote de producto precontactado se agrega para producir una composición catalizadora. Esta etapa de precontacto se puede realizar durante un período de tiempo que puede variar desde unos cuantos segundos a muchos días, o más tiempo. En este aspecto, la etapa de precontacto continua generalmente dura desde aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno,

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
5 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
10 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
15 es preparada sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto es requerida.

La mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura y por un periodo de tiempo suficiente para
20 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 postcontactada generalmente
25 es calentada a una temperatura de entre aproximadamente 0°F

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

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles de compuesto (o compuestos) metaloceno en el componente de catalizador I 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 compuesto metaloceno 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 metaloceno (o compuestos) a la cantidad total del compuesto (o compuestos) organoaluminio en tanto la mezcla precontactada y la mezcla poscontactada combinadas, si las etapas de precontacto y/o postcontacto son empleadas.

Cuando una etapa de precontacto es usada, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de metaloceno(s) del componente I en la mezcla precontactada está típicamente en un intervalo desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100,000:1. Los moles totales de cada componente son usados en esta relación para tener en cuenta los aspectos de esta invención donde más de

un monómero de olefina y/o más de un metalloceno es empleado. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1,000:1 en otro aspecto de la invención.

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

 En algunos aspectos de esta invención, la relación
15 en peso de metallocenos de componente de catalizador I a soporte activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Si se emplea más de un metalloceno o soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto,
20 esta relación en peso está en un intervalo desde aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100,000, o desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10,000. Todavía, en otro aspecto, la relación en peso de los compuestos metalloceno a soporte activador está en un intervalo desde
25 aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

000137

En un aspecto de esta invención, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10,000:1, como tal, por ejemplo, desde aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10,000:1, desde aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5000:1 desde aproximadamente 25:1 a aproximadamente 2500:1, desde aproximadamente 30:1 a aproximadamente 2000:1, desde aproximadamente 35:1 a aproximadamente 1500:1, o desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1. Todavía, en otro aspecto, la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora varía desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 10,000:1, o desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1000:1. 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 50:1 a aproximadamente 500:1, desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1. 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 25:1, aproximadamente 50:1, aproximadamente 75:1, aproximadamente 100:1, aproximadamente 150:1, aproximadamente 200:1, aproximadamente 250:1, aproximadamente 500:1, aproximadamente 1000:1, aproximadamente 1500:1, aproximadamente 2000:1, aproximadamente 2500:1, aproximadamente 5000:1, aproximadamente 10000:1.

000138

aproximadamente 300:1, aproximadamente 400:1, aproximadamente 500:1, y aproximadamente 1000:1, están contemplados en la presente.

Las composiciones catalizadoras de la presente
5 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 gP/(gAS·hr)). En otro aspecto, la actividad catalizadora es
10 mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 200, o mayor que aproximadamente 250 gP/(gAS·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
15 que aproximadamente 1500 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
20 polimerización de aproximadamente 90°C y una presión de etileno de aproximadamente 550 psig.

Como se describió anteriormente, cualquier combinación del compuesto metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno, el soporte activador, el compuesto
25 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.

5 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 postcontacto subsiguiente entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador por

10 un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto metalloceno y/o catalizador de depuración de hidrógeno, 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

15 soporte activador para formar una mezcla postcontactada que sea contactada por un segundo periodo de tiempo previo a iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto metalloceno y/o

20 catalizador de depuración de hidrógeno, el monómero de olefina, el soporte activador, y el compuesto organoaluminio puede ser desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 1 hora, o desde aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30

25 minutos. La mezcla postcontactada opcionalmente se deja

000140

permanecer en contacto por un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, previo a iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquier remanente de componentes de catalizador es desde 5 aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o desde aproximadamente 0.1 hora a aproximadamente 1 hora.

PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

10 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 15 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 20 activador (por ejemplo, un soporte activador, un aluminóxano, etc.), y opcionalmente un compuesto organoaluminio. Por ejemplo, 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 25 de catalizador II puede comprender un catalizador de

000141

depuración de hidrógeno, tal como 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 aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y 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-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, 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

metaloceno que tiene la fórmula (C)); solamente un compuesto de depuración de hidrógeno de componente de catalizador II (por ejemplo, MET-II-E o MET-II-F o MET-II-G); al menos un activador (por ejemplo al menos un soporte activador, al menos un aluminóxano, etc.); y opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio.

Las composiciones catalizadoras de la presente invención están propuestas para cualquier método de polimerización de olefina usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, 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, 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
5 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
10 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
15 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
20 transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores subsiguientes para polimerización 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
25 combinación de circuitos y reactores de fase gaseosa,

000144

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.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 (también conocido como el proceso de formación de partículas)

se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada una de las cuales es incorporada en la presente como referencia en su totalidad.

5 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,
10 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
15 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
20 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
25 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
5 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
10 primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes de Estados Unidos Nos. 5,352,749, 4,588,790, y 5,436,304, cada una de las cuales es incorporada como referencia en su totalidad en la presente.

15 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.
20 El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos a otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas
25 pueden ser entremezcladas por polimerización. El calor y la

presión se pueden emplear de manera apropiada para obtener las condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un
5 reactor de polimerización de solución en donde el monómero/comonómero están conectados con la composición catalizadora por agitación u otros medios adecuados. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el
10 monómero/comonómero puede ser llevado en la fase vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en la presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un
15 medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Los medios adecuados son utilizados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

20 Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de
25 recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados

para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación del material de alimentación, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, 5 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 deseadas pueden incluir temperatura, presión, y 10 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 debajo de la temperatura de 15 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 20 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 25 con el reactor y tipo de polimerización. La presión para la

000149

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
5 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
10 de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la concentración de hidrógeno en el proceso de polimerización es controlada. En las polimerizaciones de etileno en un reactor
15 de pasta aguada de bucle continuo, las concentraciones de hidrógeno en el reactor en la fase líquida, sin considerar los comonómeros empleados, generalmente se pueden controlar a una concentración dentro de un intervalo desde 0.1 ppm a aproximadamente 5000 ppm (por moles), o desde aproximadamente
20 0.1 ppm a aproximadamente 1000 ppm, pero el objetivo de concentración específico puede depender del peso molecular del polímero deseado o índice de fusión (MI). Para polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI alrededor de 1 g/10 min, la concentración de hidrógeno en
25 el reactor puede estar en un intervalo desde 0.1 ppm a

aproximadamente 900 ppm (por moles), tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 750 ppm, desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 500 ppm, desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 400 ppm, o desde
5 aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 250 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
10 Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2004/0059070, las descripciones de las cuales se incorporan en la presente como referencia en su totalidad.

Los procesos de la presente invención que utilizan una composición catalizadora que comprende el componente de
15 catalizador I, componente de catalizador II, un activador (por ejemplo, un soporte activador, un aluminóxano, un compuesto organoboro, etc.), y opcionalmente un compuesto organoaluminio puede reducir y/o controlar el nivel o cantidad del hidrógeno presente durante el proceso de
20 polimerización (por ejemplo, un proceso de polimerización continuo). Se contempla que el componente de catalizador II - es decir, que comprende un catalizador de depuración de hidrógeno - tiene una actividad de remoción de hidrógeno que es más grande que aproximadamente 5,000 moles de hidrógeno
25 (H_2) por mol de catalizador de depuración de hidrógeno por

hora (abreviado $\text{gH}_2/(\text{gCat} \cdot \text{hr})$). Por consiguiente, el catalizador de depuración de hidrógeno puede remover más grande que aproximadamente 5,000 moles de hidrógeno del proceso de polimerización por hora, por cada mol del catalizador de depuración de hidrógeno presente. En otro aspecto, la actividad de remoción de hidrógeno es más grande que aproximadamente 10,000, más grande que aproximadamente 15,000, más grande que aproximadamente 20,000, o más grande que aproximadamente 25,000 $\text{gH}_2/(\text{gCat} \cdot \text{hr})$. En aún otro aspecto, el catalizador de depuración de hidrógeno (uno o más de uno, si se desea) se caracteriza por tener una actividad de remoción de hidrógeno más grande que aproximadamente 30,000, más grande que aproximadamente 35,000, o más grande que aproximadamente 40,000 $\text{gH}_2/(\text{gCat} \cdot \text{hr})$. Todavía, en otro aspecto, la actividad de remoción de hidrógeno es más grande que aproximadamente 50,000, más grande que aproximadamente 75,000, o más grande que aproximadamente 100,000 $\text{gH}_2/(\text{gCat} \cdot \text{hr})$. En ciertos aspectos, estas actividades de remoción de hidrógeno del catalizador de depuración de hidrógeno del componente de catalizador II se pueden alcanzar cuando el metalloceno del componente de catalizador I contiene una porción 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/cm^3 , 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, o desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5 g/10 min. Como se
5 podría reconocer por un artesano experto, la actividad de remoción de hidrógeno puede depender de muchas condiciones del reactor de polimerización incluyendo, pero no limitado a, la concentración del componente de catalizador II en el reactor, la concentración de hidrógeno en el reactor,
10 etcétera. Esta actividad de remoción de hidrógeno se puede medir o determinar bajo condiciones de polimerización de pasta aguada continua, como se ilustra en las Ejemplos 75-59 que siguen. Alternativamente, la actividad de remoción de hidrógeno de un catalizador de depuración de hidrógeno se
15 puede determinar usando una técnica por lote ilustrada en los Ejemplos 55-74 que siguen; específicamente, un reactor de pasta aguada de 1 galón (3.79 L), 2 L de isobutano, 80°C, presión total del reactor de 450 psig, 45 g de 1-hexeno, 17 mg de hidrógeno, 100 mg de alúmina sulfatada, 0.5 mL de TIBA
20 1 M, tiempo de reacción de 30 min, y ningún componente de catalizador I. Para esta determinación por lote de la actividad de remoción de hidrógeno de un catalizador de depuración de hidrógeno, se deberán utilizar 0.5 micromoles de depurador de hidrógeno.

25 En otro aspecto, los procesos descritos pueden ser

000153

métodos para remover el hidrógeno de, o reducir la cantidad de hidrógeno presente durante, un proceso de polimerización (por ejemplo, un proceso de polimerización continuo). Tal método para remover hidrógeno de un proceso de polimerización de olefina - o, alternativamente, para reducir la cantidad de hidrógeno presente en un proceso de polimerización de olefina - que opera en la presencia de una composición catalizadora, en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, un activador (por ejemplo, un aluminoxano, un soporte activador, un compuesto organoboro, etc.), y un compuesto organoaluminio opcional, puede comprender la etapa de introducir el componente de catalizador II, a una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1, a la composición catalizadora. Alternativamente, el componente de catalizador II se puede agregar a la composición catalizadora para lograr una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II la cual cae dentro de un intervalo desde 50:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, por ejemplo. Estos métodos para remover hidrógeno y/o reducir la cantidad de hidrógeno en un reactor de polimerización continuo, en ciertos aspectos, se pueden emplear cuando el metalloceno de componente de catalizador I contiene una porción alquenilo, y/o cuando el

000154

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, y/o cuando el polímero de olefina producido por el proceso es un
5 copolímero de etileno que tiene un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min, o desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5 g/10 min.

En otro aspecto, el componente de catalizador II -
10 es decir, que comprende un catalizador de depuración de hidrógeno - se puede emplear en un método para la transición entre los sistemas catalizadores. Por ejemplo, el catalizador de depuración de hidrógeno se puede introducir en un sistema de reactor de polimerización que está transitando de un
15 sistema catalizador Ziegler-Natta, o desde un sistema catalizador de cromo, a un sistema catalizador de metalloceno. En tales circunstancias, la concentración de hidrógeno (H₂) en el reactor se puede reducir desde aproximadamente 0.5-4.0 por ciento mol a aproximadamente 100-500 ppm, por ejemplo.

20 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
25 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
5 peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estéreo regularidad, crecimiento de grietas, ramificación de la cadena larga, y medidas reológicas.

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

15 POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la 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
20 industria de poliolefinas. Los artículos de manufactura se pueden formar de, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan posteriormente.

Los procesos descritos en la presente, que utilizan
25 los sistemas catalizadores duales descritos anteriormente,

000156

pueden reducir y/o controlar el nivel o cantidad o concentración de hidrógeno presente durante el proceso de polimerización, resultando en un polímero que tiene un peso molecular incrementado, por ejemplo, un peso molecular de peso promedio incrementado (Mw) y/o un peso molecular de número promedio incrementado (Mn). En algunos aspectos de esta invención, el Mw (y/o Mn) 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 (y/o Mn) de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. Por ejemplo, el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina producido por el proceso puede ser desde aproximadamente 10% a aproximadamente 500% mayor, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 300% mayor, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 200% mayor, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 100% mayor, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 75% mayor, o desde aproximadamente 15% a aproximadamente 50% mayor, que el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II. En otro aspecto, el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina producido por el proceso es desde aproximadamente 10% a aproximadamente 40% mayor que el Mw (y/o Mn) 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 de Mw y/o Mn (por ejemplo, aproximadamente 10% a aproximadamente 300%) se pueden lograr con una relación molar
5 del componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, por ejemplo.

10 De igual forma, los niveles inferiores de hidrógeno presente durante el proceso de polimerización pueden resultar en un polímero que tiene un índice de fusión inferior (MI) y/o índice de fusión de carga alta inferior (HLMI). En un aspecto de esta invención, el MI y/o HLMI de un polímero de
15 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
20 polímero de olefina producido por el proceso puede ser desde aproximadamente 15% a aproximadamente 95% menos, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 90% menos, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 80% menos, desde aproximadamente 15% a aproximadamente 70% menos, desde
25 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. De conformidad con todavía otro aspecto de esta invención, estas disminuciones de MI y/o HLMI (por ejemplo, aproximadamente 15% a aproximadamente 95%) se pueden lograr con una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, por ejemplo.

En ciertos aspectos, estos incrementos de Mw y/o Mn, y/o estas disminuciones de MI y/o HLMI, debido a la incorporación del catalizador de depuración de hidrógeno del componente de catalizador II se pueden lograr cuando el metalloceno de componente de catalizador I contiene una porción 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.

En otros aspectos, la presente invención abarca métodos para incrementar el Mw y/o Mn, o disminuir el MI y/o HLMI, de un polímero de olefina producido por un proceso de polimerización de olefina. Tal método para incrementar el Mw y/o Mn - y/o disminuir el MI y/o HLMI - de un polímero de olefina producido por un proceso de polimerización de olefina que opera en la presencia de una composición catalizadora, en donde la composición catalizadora comprende el componente de catalizador I, un activador (por ejemplo, un soporte activador, un aluminóxano, etc.), y un compuesto organoaluminio opcional, puede comprender la etapa de introducir el componente de catalizador II, a una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1, a la composición catalizadora. Alternativamente, el componente de catalizador II se puede agregar a la composición catalizadora para lograr una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II la cual cae dentro de un intervalo desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, por ejemplo. Este método para incrementar el Mw y/o Mn (y/o disminuir el MI y/o HLMI) del polímero de olefina puede incrementar el Mw y/o Mn del polímero de olefina por aproximadamente 10% a

000100

aproximadamente 300% (y/o disminuir el MI y/o HLMI por aproximadamente 15% a aproximadamente 95%), en comparación con el Mw y/o Mn (y/o Mi y/o HLMI) del polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el
5 componente de catalizador II.

Generalmente, los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de conformidad con los procesos de esta invención tienen un índice de fusión menor que aproximadamente 20 g/10 min. Los
10 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 esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un
15 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.

La densidad de los polímeros a base de etileno producidos usando las composiciones catalizadoras descritas
20 en la presente típicamente cae dentro del intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.96 g/cm³, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.94, o desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.92 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del
25 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
5 aproximadamente 0.93 g/cm³.

Los polímeros de olefina de esta invención pueden tener niveles incrementados de insaturación. Por ejemplo, un polímero producido por un proceso y composición catalizadora de esta invención puede tener una insaturación de polímero
10 total promedio por cadena que cae dentro de un intervalo desde aproximadamente 1.01 a aproximadamente 100, desde aproximadamente 1.01 a aproximadamente 75, o desde aproximadamente 1.01 a aproximadamente 50. La insaturación de polímero total promedio por cadena es la insaturación total
15 por cadena promediada a través de todas las cadenas de polímero en el polímero. En algunos aspectos, la insaturación de polímero total promedio por cadena puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 40, desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 38, desde
20 aproximadamente 1.5 a aproximadamente 35, desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 30, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 30, desde aproximadamente 2.25 a aproximadamente 25, o desde aproximadamente 2.5 a aproximadamente 20. En otros aspectos, un polímero de esta
25 invención puede tener una insaturación total promedio por

000162

cadena en un intervalo desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 3 a aproximadamente 8, o desde aproximadamente 3 a aproximadamente 6. El incremento de la
5 concentración del componente II en la composición catalizadora típicamente puede incrementar las insaturaciones totales promedio por cadena y el peso molecular de polímero.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la insaturación de polímero total promedio por cadena del
10 polímero producido por los procesos de polimerización descritos en la presente se puede controlar en un intervalo desde aproximadamente desde aproximadamente 1.01 a aproximadamente 50. Por ejemplo, en las polimerizaciones de etileno en un reactor de pasta aguada de bucle continuo, la
15 insaturación de polímero total promedio por cadena se puede controlar en un intervalo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 40; alternativamente, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20; o alternativamente, desde aproximadamente 2.5 a aproximadamente 10. De conformidad con
20 algunos aspectos de esta invención, estos niveles de insaturación se pueden lograr y controlar con una relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a
25 aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 50:1 a

000163

aproximadamente 500:1, o desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, por ejemplo.

Un polímero de etileno ilustrativo de esta invención puede tener un índice de fusión menor que
5 aproximadamente 15 g/10 min (por ejemplo, en un intervalo desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 15 g/10 min), una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.96 g/cm³, y una insaturación de polímero total promedio por cadena en un intervalo desde
10 aproximadamente 1.01 a aproximadamente 50, o desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 30. Otro polímero de etileno ilustrativo de esta invención puede tener un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 g/10 min, una densidad en un intervalo
15 desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.94, y una insaturación de polímero total promedio por cadena en un intervalo desde aproximadamente 2.5 a aproximadamente 20.

Los polímeros de etileno, si son homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etcétera, se pueden formar en
20 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
25 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
5 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
10 procesamiento de polímero benéfico o atributos de producto de uso final.

EJEMPLOS

La invención se ilustra adicionalmente por los
15 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 la presente, pueden sugerir por si
20 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
25 gramos.

000165

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.

10 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
15 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
20 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.

25 La alúmina sulfatada se formó por un proceso en

000166

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
5 alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A fue sulfatada por impregnación con una solución acuosa que contiene aproximadamente 15-20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . La alúmina sulfatada se calcinó a 550°C en aire (gradiente de rampa de 240°C/hr), con un período de retención de 3 horas a esta
10 temperatura. Después, la alúmina sulfatada se colectó y almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Los ejemplos 1-74 y 80-84 fueron conducidos en un reactor de semi-lote de acero inoxidable de un galón (3.79
15 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 metalloceno se agregaron en
20 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
25 junto con la cantidad deseada de 1-hexeno. El etileno se

000167

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
5 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
10 tiempo adicional hasta el 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.

15

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
20 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
25 información, la muestra de vapor de reactor, y una micro-GC

000168

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 metalloceno, 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 metalloceno al reactor. La cantidad de hidrógeno debido a la alúmina sulfatada y TIBA se determinó que es aproximadamente 13 ppm.

EJEMPLOS 3 - 9

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

Bajo las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 3-9 utilizaron ya sea 0.5 mg de MET-I-A o 1 mg de DMET-I-A, y los tiempos de reacción y cantidad del comonomero 1-hexeno se listan en la **Tabla I**. El DMET-I-A dinuclear, un compuesto homodinuclear derivado de MET-I-A, se puede preparar de conformidad con el procedimiento descrito en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2009-0170690, la cual se incorpora en la presente para referencia en su totalidad.

En estos Ejemplos, el hidrógeno se generó aún sin comonomero 1-hexeno presente, pero mayores niveles de

000169

hidrógeno se generaron cuando el comonomero estuvo presente, y cuando el tiempo de reacción se incrementó. Bajo condiciones comparables, hubo menos generación de hidrógeno con DMET-I-A que con MET-I-A.

5

Tabla I. Generación de hidrógeno de los Ejemplos 3-9.

10

Ejemplo	Catalizador	Tiempo de Retención (min)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
3	MET-I-A	60	0	213
4	MET-I-A	60	5	287
5	MET-I-A	120	0	297
6	MET-I-A	140	5	370
7	DMET-I-A	60	0	30
8	DMET-I-A	60	5	36
9	DMET-I-A	60	10	47

15

EJEMPLOS 10-23

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 10-23 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

25

000170

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.

5 **Tabla II.** Generación de hidrógeno de los Ejemplos 10-23.

Ejemplo	Catalizador	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
10	MET-I-B	0	197
11	MET-I-B	5	226
12	MET-I-B	10	254
13	MET-II-A	0	30
14	MET-II-A	5	38
15	MET-II-A	10	45
16	MET-II-A	20	57
17	MET-II-A	40	75
18	MET-II-A	80	94
19	DUAL	0	61
20	DUAL	5	80
21	DUAL	10	80
22	DUAL	20	100
23	DUAL	40	143

EJEMPLOS 24-34

Hidrógeno generado por MET-I-A y catalizadores duales usando MET-I-A y ya sea MET-II-A o MET-II-D en la polimerización de olefina

25 Bajo las condiciones de los Ejemplos 10-23, las

polimerizaciones de los Ejemplos 24-34 utilizaron 0.5 mg de MET-I-A y ya sea 0.5 mg de MET-II-A o 0.25 mg de MET-II-D. La **Tabla III** 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. Tanto MET-II-A como MET-II-D en los sistemas catalizadores duales redujeron el hidrógeno generado, en comparación con el MET-I-A solo.

Tabla III. Generación de hidrógeno de los Ejemplos 24-34.

Ejemplo	1er Catalizador	2o Catalizador	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
24	MET-I-A	--	0	213
25	MET-I-A	--	5	287
26	MET-I-A	--	10	207
27	MET-I-A	MET-II-A	0	78
28	MET-I-A	MET-II-A	5	76
29	MET-I-A	MET-II-A	10	97
30	MET-I-A	MET-II-A	20	108
31	MET-I-A	MET-II-D	0	78
32	MET-I-A	MET-II-D	5	83
33	MET-I-A	MET-II-D	10	134
34	MET-I-A	MET-II-D	20	159

EJEMPLOS 35-54

Hidrógeno consumido por MET-I-A y catalizadores duales usando MET-I-A y otros 2o catalizadores en la polimerización de

000172

olefina

Los Ejemplos 35-54 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 35-54. Para los Ejemplos 38-54, 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 reactor diferente se utilizó para los Ejemplos 42-44, pero se emplearon las mismas condiciones de polimerización usadas en los Ejemplos 38-41 y 45-54. La **Tabla IV** lista la concentración de ppm de vapor 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.

El 2o catalizador se puede usar para controlar el nivel de hidrógeno durante la polimerización y, por consiguiente, el MI (o HLMI) y/o peso molecular del polímero. Generalmente, cuanto menor la concentración de hidrógeno, tanto menor el MI (o HLMI) del polímero, asumiendo la misma concentración de hidrógeno de partida inicial.

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-3135

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Ref.: Expediente No. 09.129.699
Solicitud de Patente a nombre de
GRT, Inc.

Yo, DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **GRT, Inc.**, solicitante de la patente de la referencia, dando alcance a mi memorial de 15 de noviembre de 2011, por medio del cual se asumí poder de dicha sociedad en el negocio de la referencia, atentamente me permito presentar:

1. Copia auténtica del poder, junto con el Certificado de Existencia y Representación Legal de dicha sociedad, con su respectiva traducción del inglés al español.

Señor Superintendente,

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá.
T.P. 20824 CSJ

Tabla IV. Resumen de los Ejemplos 35-54.

Ejemplo	2o Catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)	MI	HLMI	Mw/1000	Polímero (g)
35	--	0	175	0.06	2.59	203	404
36	MET-II-F	0.4	53	--	0.26	316	323
37	MET-II-F	4	1	--	0.07	440	98
38	--	0	--	1.10	19.7	123	237
39	MET-II-E	0.06	--	0.25	5.1	174	181
40	MET-II-E	0.4	--	--	0.20	437	104
41	MET-II-E	4	--	--	0.13	484	64
42	--	0	483	1.23	20.6	--	468
43	MET-II-E	0.4	40	--	0.53	--	223
44	MET-II-F	0.4	78	--	0.46	--	93
45	Zr (NMe ₂) ₄	4	2321	0.57	15.6	--	49
46	Ti (NMe ₂) ₄	4	1296	0.95	16.9	--	157
47	Ti (NMe ₂) ₄	4	712	0.92	17.7	--	150
48	(nBuCp) ₂ Ti Cl ₂	4	3	--	--	--	38
49	(nBuCp) ₂ Ti Cl ₂	1	16	--	0.05	--	89
50	Pd / C	2.4	17	--	--	--	409
51	Pd / C	2.2	45	--	--	--	262
52	Cp ₂ (CO) ₂	0.17	504	0.17	4.5	--	227
53	Cp ₂ (CO) ₂	0.43	178	0.03	2.2	--	330
54	Cp ₂ (CO) ₂	0.17	121	--	1.1	--	143

Notas en la **Tabla IV**:

- Los Ejemplos 48-49 y 51-52 utilizaron 1.7 micromoles de MET-I-A.

- El 2o catalizador en los Ejemplos 50-51 fue Pd, 10% en peso en carbón activado; estas polimerizaciones se condujeron por 60 min.

000174

EJEMPLOS 55-74

Consumo de hidrógeno por varios 2o catalizadores

Los Ejemplos 55-74 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones como aquellas de los Ejemplos 38-41 y 45-54, 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 V** lista las ppm de hidrógeno que permanecen (concentración de hidrógeno) después de 30 minutos a las condiciones especificadas. Los resultados confirman que varios catalizadores son efectivos en la reducción de la concentración de hidrógeno en el reactor, y son compatibles con un alquil aluminio (por ejemplo, TIBA) y un soporte activador (por ejemplo, alúmina sulfatada).

Tabla V. Consumo de hidrógeno de los Ejemplos 55-74.

Ejemplo	2o Catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)
55	MET-II-F	4	<1
56	MET-II-G	4	13
57	MET-II-H	4.4	78
58	Ti(nBuO) ₄	4	1040
59	(Ph ₃ P) ₂ NiBr ₂	4	1394
60	C ₄₃ H ₆₅ Cl ₂ N ₂ PRu	4	1525
61	Zr(NMe ₂) ₄	4	486
62	Zr(O-i-Pr) ₄ .HO-i-Pr	4	2100
63	Fe(III)(acetoacetonato) ₃	4	1870
64	Ni(II)(acetoacetonato) ₂	4	1898

65	Troymax 6 (circonilcarboxilato)	4	1690
66	$Ti(NMe_2)_4$	4	1365
67	$Cp^*_2TiCl_2$	4	344
68	$(n-BuCp)_2TiCl_2$	4	5
69	$CpNbCl_4$	4	1280
70	$[Me_4CpSiMe_2N-t-Bu]TiCl_2$	4	1283
71	Cp_2Cr	4	1769
72	$Cp^*_2TiCl_2$	1	1283
73	$(n-BuCp)_2TiCl_2$	1	73
74	$Cp_2Ti(CO)_2$	4.3	< 1

10 Nota en la **Tabla V**:

- El 2o catalizador en el Ejemplo 60 fue el Catalizador de Metátesis de 1ra Generación de Grubbs.

15 - El 2o catalizador en los Ejemplos 67 y 72 fue dicloruro de bis-(pentametilciclopentadienil)titanio.

EJEMPLOS 75-79

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

Los procesos de polimerización de los Ejemplos 75-79 se condujeron en un reactor de bucle como sigue. Un reactor de bucle de pasta aguada de 31.2 galones (118 L) se empleó como el reactor de polimerización. Los procesos de polimerización se realizaron bajo condiciones de proceso de

000176

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 del MET-I-A 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 mientras se alimenta el MET-II-F directamente al reactor, desviando el precontactador.

El precontacto se realizó en la siguiente manera.

10 Una solución de TIBA en isobutano y la solución de MET-I-A en 1-hexeno se alimentaron como 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

15 lavó con la solución combinada en la autoclave, se puso en contacto brevemente con el TIBA/metaloceno 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

20 residencia de aproximadamente 15-30 minutos en la autoclave, controlada ajustando la velocidad de flujo de isobutano. El flujo total de la autoclave luego entró al reactor de bucle. La segunda solución de metaloceno (MET-II-F) en isobutano, usada para el control de índice de fusión e hidrógeno, se

25 trató con 10 equivalentes de TIBA y se alimentó directamente

000177

al reactor.

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 5 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 10 nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15.2 cm de diámetro lleno de líquido que tiene un volumen de 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 etileno. El 15 isobutano fue isobutano grado polimerización (obtenido 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.

20 La presión del reactor fue aproximadamente 590 psig. Las temperaturas de reacción empleadas se listan en la **Tabla VI**. 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 25 control de bola circulante de 0.35 mL y alimentó a la

000178

autoclave de 300, 500 o 1000 mL como se describió anteriormente. Las concentraciones de MET-I-A en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 2.7-3.4 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. Las concentraciones de MET-II-F en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 0.01 a 0.03 ppm de los diluyentes en el reactor de polimerización. El polímero se removi6 del reactor a las velocidades indicadas en la **Tabla VI** y se recuper6 en una c6mara de evaporaci6n instant6nea. Una columna de purga se utiliz6 para secar el polímero bajo nitr6geno a aproximadamente 60-80°C.

La concentraci6n de TIBA en el reactor estuvo en un intervalo de aproximadamente 40-50 ppm del diluyente en el reactor de polimerizaci6n, como se lista en la **Tabla VI**. Aproximadamente una mitad del TIBA se agreg6 a la autoclave y el resto se aliment6 directamente al reactor. Para prevenir la acumulaci6n de est6tica en el reactor, una peque6a cantidad (menos de 5 ppm con base en el peso del diluyente) de un agente antiest6tico comercial, tal como Octastat 3000, se agreg6 como fue necesario. Las condiciones de polimerizaci6n y propiedades del polímero resultante para los Ejemplos 75-79 se listan en la **Tabla VI**. Ningún esfuerzo se hizo por incrementar o maximizar la producci6n de polímero en los Ejemplos 75-79.

La adici6n de MET-II-F - aún a relaciones molares

000178

muy bajas - resultó en una disminución sustancial del índice de fusión (MI) de polímero, en el intervalo de 35-55%. Adicionalmente, la adición de MET-II-F resultó en incrementos en el Mw (12-18%) y en el Mn del polímero producido. Estas propiedades de polímero se resumen en la **Tabla VI**; ver Ejemplos 77 y 79 contra los Ejemplos 76 y 78.

La actividad de remoción de hidrógeno de MET-II-F en un proceso de polimerización continuo también se puede determinar comparando los Ejemplos 76 y 77, y comparando los Ejemplos 78 y 79. La actividad de remoción de hidrógeno de MET-II-F en el Ejemplo 77 fue aproximadamente 64,000 moles de hidrógeno por mol de MET-II-F por hora (es decir, 64,000 moles de hidrógeno se removieron por mol de MET-II-F por hora). De manera similar, la actividad de remoción de hidrógeno de MET-II-F en el Ejemplo 79 fue aproximadamente 46,700 moles de hidrógeno por mol de MET-II-F por hora (es decir, 46,700 moles de hidrógeno fueron removidos por mol de MET-II-F por hora).

Tabla VI. Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los Ejemplos 75-79.

Ejemplo	75	76	77	78	79
Soporte Activador	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada
MET-I-A al Reactor (ppm)	2.76	2.80	2.90	3.34	2.94

000180

	MET-II-F al Reactor (ppm)	0	0	0.025	0	0.012
	Relación Molar de MET-I-A:MET-II-F	--	--	50:1	--	105:1
	Tiempo de Residencia en Autoclave (min)	17.2	15.6	15.9	15.5	15.1
5	Tipo de Co- catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
	Co-catalizador en el reactor (ppm)	45.4	48.9	43.8	41.4	47.7
	Temp Rx (°F)	170.7	170.8	170.7	170.8	171.3
	Etileno (% mol)	10.2	9.8	10.1	10.0	9.7
	1-hexeno (% mol)	1.66	1.64	1.62	1.56	1.59
	Hidrógeno (% mol)	0.012	0.019	0.013	0.014	0.012
	Velocidad de Alimentación de Hidrógeno (mlb/hr)	0.53	1.81	1.81	1.35	1.35
10	Velocidad de Alimentación de Etileno (lb/hr)	48.0	43.7	43.7	43.7	43.7
	Velocidad de Alimentación de 1- Hexeno (lb/hr)	6.5	5.9	5.6	5.7	5.8
	Velocidad de Flujo de Isobutano Total (lb/hr)	68.9	68.1	68.1	68.2	68.1
15	Concentración de Sólidos % en peso	41.1	38.7	39.0	38.1	38.4
	Producción de Polímero (lb/hr)	51.2	46.0	46.3	45.3	45.7
	Densidad (pelotillas) (g/cc)	0.9129	--	0.9214	--	--
	Densidad (pelusa) (g/cc)	0.9117	0.9145	0.9122	0.9148	0.9119
	HLMI (pelotillas)	25.1	--	22.0	--	20.7
	MI (pelotillas)	1.0	--	1.1	--	1.1
20	HLMI (pelusa)	15.6	34.4	19.1	28.4	17.7
	MI (pelusa)	1.0	2.5	1.1	1.7	1.1
	Mn/1000	52.2	43.7	48.4	47.8	49.5
	Mw/1000	127.7	101.8	120.7	107.9	121.5
	Mw/Mn	2.44	2.34	2.50	2.26	2.45

EJEMPLOS 80-84

Insaturación en polímeros producidos usando MET-I-A y MET-I-A + MET-II-F

Los Ejemplos 80-84 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones como aquellas de los Ejemplos 35-37. Se utilizaron aproximadamente 2.5 micromoles de MET-I-A (1er catalizador). El 2o catalizador fue MET-II-F. La **Tabla VII** lista el Mn (peso molecular de número promedio) y análisis de ¹H-NMR para los polímeros de los Ejemplos 80-84. La adición de MET-II-F dramáticamente incrementó el peso molecular, en comparación con el polímero producido por MET-I-A solo. De manera interesante, la adición de MET-II-F también cambió la arquitectura polimérica, por ejemplo, incrementando los niveles de insaturación del polímero.

La adición de MET-II-F significativamente incrementó la insaturación olefínica interna (por ejemplo, cis y trans). La insaturación de polímero total promedio por cadena incrementó desde aproximadamente 1.2 al intervalo de 3-5. La insaturación interna por cadena incrementó a 2-3, y superior, dobles enlaces por cadena, en comparación con aproximadamente 0.7 para el polímero producido usando MET-I-A solo.

Tabla VII. Resumen de los Ejemplos 80-84.

Ejemplo	Catalizador 2 (micromoles)	Vinilo	Vinilideno	Cis	Trans	E(Me)	Z(Me)
80	0	0.047	0.025	0.007	0.042	0.005	0.045
81	1.0	0.086	0.030	0.029	0.069	0.085	0.074
82	0.1	0.073	0.020	0.021	0.057	0.055	0.083
83	0.25	0.036	0.023	0.018	0.074	0.065	0.036
84	0	0.064	0.027	0.004	0.025	0.064	0.028

Tabla VII. (continuación).

Ejemplo	Catalizador 2 (micromoles)	Interno Total	Olefinas Totales	Porcentaje Interno	Mn	UPC Total	UPC Interno
80	0	0.099	0.171	57.9	98,300	1.20	0.70
81	1.0	0.257	0.373	68.9	178,100	4.74	3.27
82	0.1	0.216	0.309	69.9	142,100	3.14	2.19
83	0.25	0.193	0.252	76.6	174,700	3.14	2.41
84	0	0.121	0.212	57.1	77,000	1.17	0.67

Notas en la **Tabla VII**:

- Datos de ¹H-NMR para vinilo, vinilideno, cis, trans, E(Me), Z(Me), olefinas totales e internos totales son por 1000 átomos de carbono.
- UPC total y UPC interna son insaturación promedio por cadena.

000183

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, un soporte activador, y un compuesto
10 organoaluminio, en donde:

 el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno;

 el componente de catalizador II comprende un
15 catalizador de depuración de hidrógeno; y

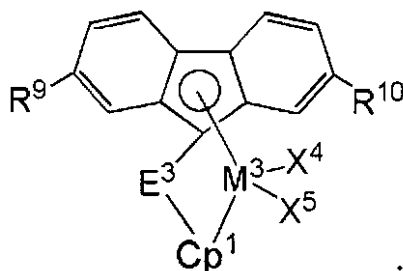
 una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora está en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 10,000:1.

20 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de catalizador I comprende:

 un compuesto que tiene la fórmula (C);

 un compuesto que tiene la fórmula (D); o

25 cualquier combinación de los mismos, en donde:



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,

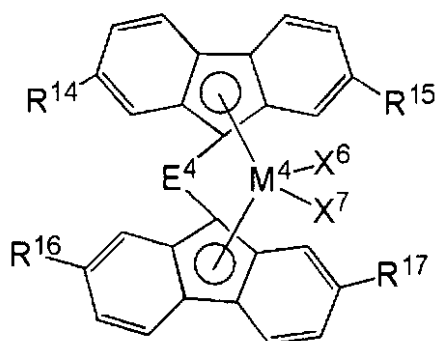
un grupo de puenteo que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en donde R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

000185

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
 hidcarbilo que tiene hasta 10 átomos de
 carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo
 hidcarbilo 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 hidcarbilo o
 hidcarbilsililo 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 hidcarbilo, un grupo hidcarbiloamino, o un grupo
 hidcarbilsililo, 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
 5 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
 10 hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de
 carbono, o

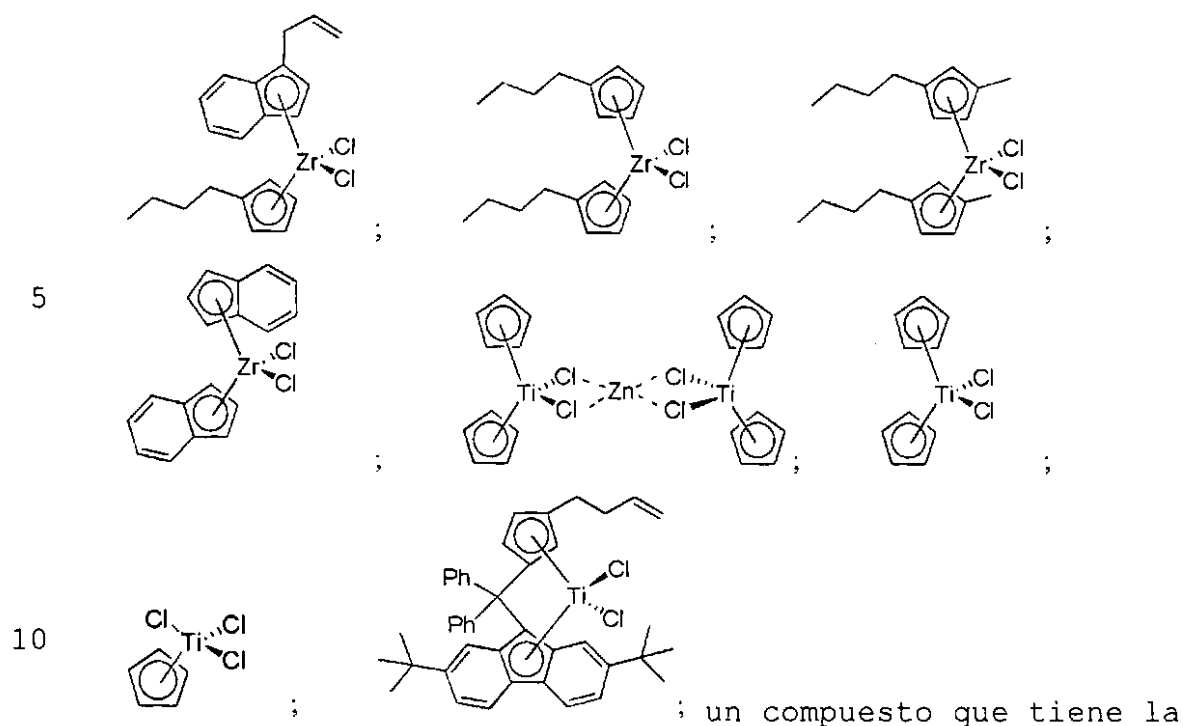
un grupo de puenteo que tiene la fórmula -
 $SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} ,
 R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un
 15 grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10
 átomos de carbono; y

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

3. El proceso de conformidad con la reivindicación
 20 1, caracterizado porque el catalizador de depuración de
 hidrógeno comprende Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Nb, Ti, o una
 combinación de los mismos.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación
 1, caracterizado porque el componente de catalizador II
 25 comprende:

. 000187



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

Cp^2 y Cp^3 son independientemente un 25 ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^2 y

000188

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.

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora está en un intervalo desde aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1000:1.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de depuración de hidrógeno tiene una actividad de remoción de hidrógeno mayor que aproximadamente 5,000 moles de hidrógeno (H_2) por mol de catalizador de depuración de hidrógeno por hora.

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

un peso molecular de peso promedio (Mw) del polímero de olefina producido por el proceso es desde aproximadamente 10% a aproximadamente 500% 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 producido por el proceso es desde aproximadamente 15% a

000189

aproximadamente 95% 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
5 polímero de olefina producido por el proceso es desde aproximadamente 15% a aproximadamente 95% menor que un HLMI de un polímero de olefina obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente de catalizador II; o

10 cualquier combinación de los mismos.

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

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

una densidad del polímero de olefina producido por el proceso está en un intervalo desde aproximadamente 0.89 a aproximadamente 0.96 g/cm³; o

una insaturación de polímero total promedio por
20 cadena del polímero de olefina producido por el proceso está en un intervalo desde aproximadamente 1.01 a aproximadamente 50; o

cualquier combinación de los mismos.

9. El proceso de conformidad con la reivindicación
25 1, caracterizado porque una insaturación de polímero total

000190

promedio por cadena del polímero producido por el proceso está en un intervalo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 20.

10. El proceso de conformidad con la reivindicación 5 1, caracterizado porque el proceso de polimerización es conducido en la presencia de hidrógeno a una concentración de hidrógeno en fase líquida en un intervalo desde aproximadamente 0.1 ppm a aproximadamente 5000 ppm.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 10 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, 15 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, 20 fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, o cualquier combinación de los mismos.

12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte activador comprende 25 alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina

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

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

15 14. El proceso de conformidad con la reivindicación
1, 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.

20 15. El proceso de conformidad con la reivindicación
1, 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
25 mismos.

000192

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, 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, 5 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla de los mismos.

17. Un polímero de olefina caracterizado porque es producido por el proceso de conformidad con la reivindicación 10 1.

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

19. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende el componente de catalizador I, componente 15 de catalizador II, y un activador, en donde:

el componente de catalizador I comprende un compuesto metalloceno;

el componente de catalizador II comprende un catalizador de depuración de hidrógeno; y

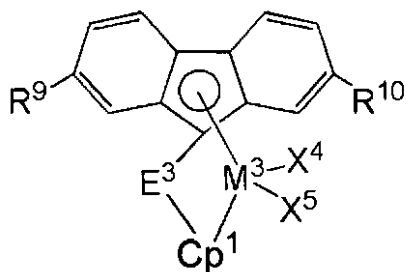
20 una relación molar de componente de catalizador I a componente de catalizador II en la composición catalizadora está en un intervalo desde aproximadamente 40:1 a aproximadamente 10,000:1, y en donde:

el componente de catalizador I comprende:
25 un compuesto que tienen la fórmula (C);

000193

un compuesto que tiene la fórmula (D); o
cualquier combinación de los mismos, en donde:

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;
10 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;

15 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
20 $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, 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 -
25 $CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, 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

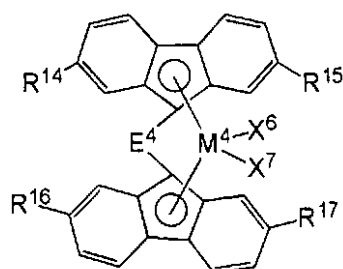
un grupo de puenteo que tiene la fórmula -
 $\text{SiR}^{7D}\text{R}^{8D}-\text{SiR}^{7E}\text{R}^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y
 R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

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

15

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,

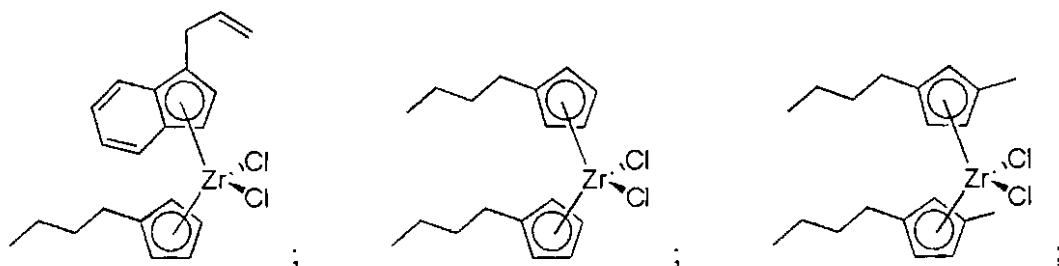
un grupo de puenteo que tiene la fórmula
 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en donde E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y
 R^{13A} son independientemente H o un grupo
 5 hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de
 carbono,

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
 10 hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de
 carbono, o

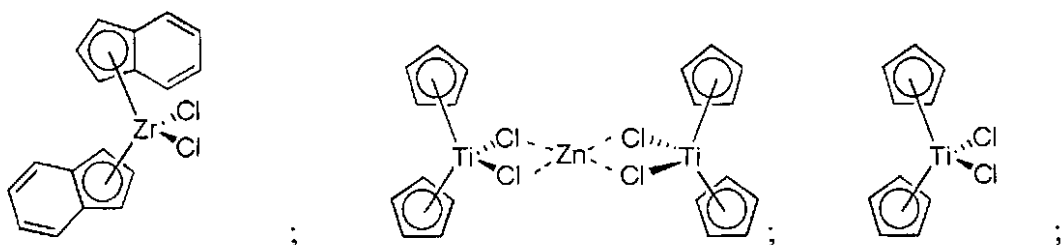
un grupo de puenteo que tiene la fórmula -
 $SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} ,
 R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un
 15 grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10
 átomos de carbono; y

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

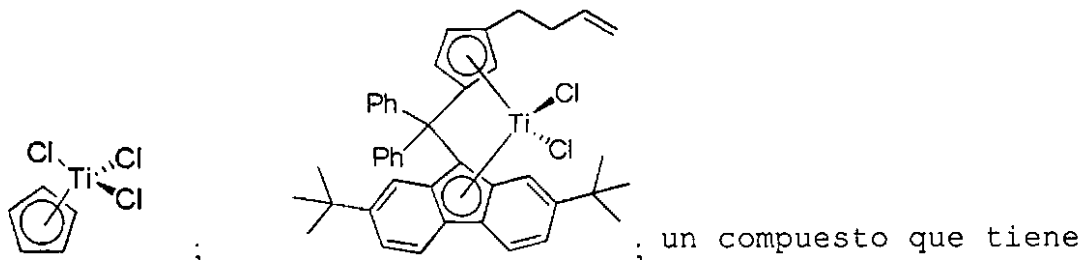
el componente de catalizador II comprende:



000196

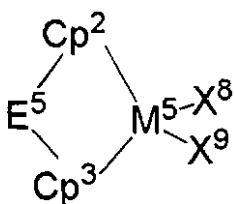


5



; un compuesto que tiene

10



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

M^5 es Zr o Hf;

15

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;

20

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 -

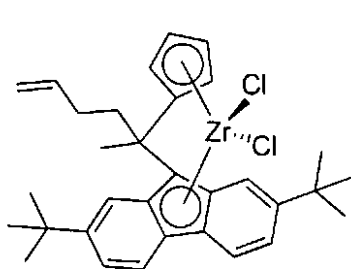
000197

$(CH_2)_n-$, en donde n es un número entero desde 2 a 8, inclusive; y

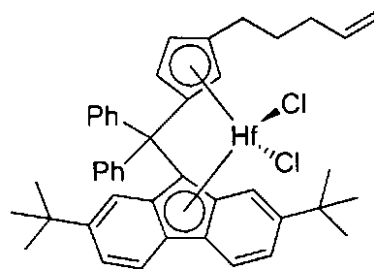
el activador comprende un soporte activador, un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u
5 organoborato, un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

20. Un proceso de polimerización de olefina, caracterizado porque comprende poner en contacto la composición catalizadora de conformidad con la reivindicación
10 19 con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina.

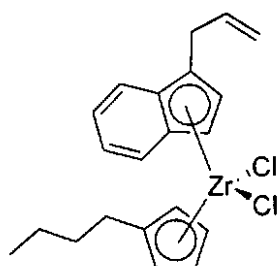
FIG. 1



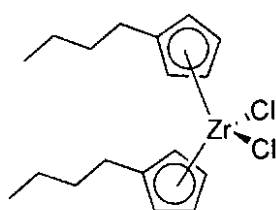
MET-I-A



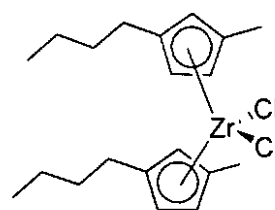
MET-I-B



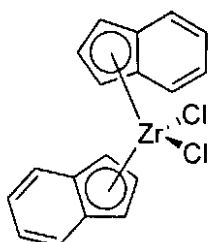
MET-II-A



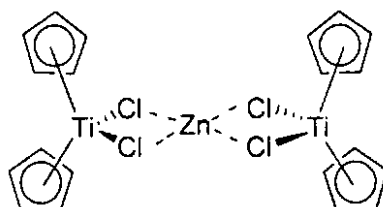
MET-II-B



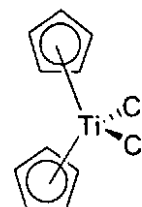
MET-II-C



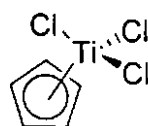
MET-II-D



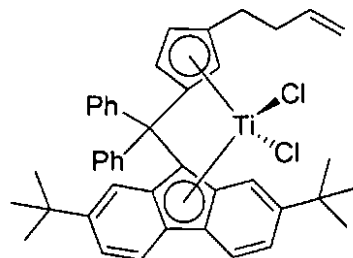
MET-II-E



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 2011/002498 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2010/001843

(22) International Filing Date:
28 June 2010 (28.06.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/221,312 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): **MURRAY, Rex E.** [US/US]; 1206 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **BEAULIEU, William B.** [US/US];

1209 Willow Park Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **YANG, Qing** [CN/US]; 2917 Montrose 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). **SOLENERGER, Alan L** [US/US]; 1209 Prairie Heights Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **SECORA, Steven J.** [US/US]; 5932 Martin Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).

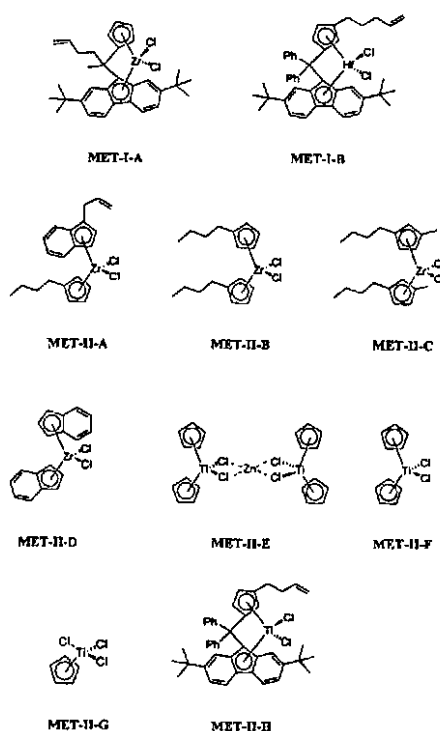
(74) Agents: **HUSEMAN, Cheryl L et al.**; Chevron Phillips Chemical Company LP, 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380 (US).

(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,

[Continued on next page]

(54) Title: THE USE OF HYDROGEN SCAVENGING CATALYSTS TO CONTROL POLYMER MOLECULAR WEIGHT AND HYDROGEN LEVELS IN A POLYMERIZATION REACTOR

FIG. 1



(57) Abstract: The present invention provides dual catalyst systems containing a metallocene catalyst and a hydrogen scavenging catalyst, and polymerization processes employing these dual catalyst systems. Due to a reduction in hydrogen levels in the polymerization processes, olefin polymers produced from these polymerization processes may have a higher molecular weight, a lower melt index, and higher levels of unsaturation.

000200

WO 2011/002498 A1



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.

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).

(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,

Published:

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

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

☐	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 ☐