



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PC+
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-55652

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO catalizadores de combinación de organocromo
Metatoceno para producir resinas bimodales

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL COBF 10/02 4/02 4/602
4/69

71. SOLICITANTE Chevron Phillips Chemical company LLP

DOMICILIO woodlands, tx USA.

74. APODERADO Dilia María Rodríguez D'Aleman

22. BOGOTÁ, D. C., junio 1/04.

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) **SOLICITUD DE:**

☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capitulo I. ☐ Capitulo II.

2) **SOLICITANTE**
(71)

**Nombre: CHEVRON PHILIPS
CHEMICAL COMPANY L.P.**

**Dirección: 10001 Six Pines Drive.,
The Woodlands, TX 77387 USA**

**Nacionalidad o domicilio: The
Woodlands, TX, USA**

Lugar de constitución: Texas, USA

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO Cual

Teléfono: Fax:
E. Mail:

3) **REPRESENTANTE
O APODERADO**

**Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**

**Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6
Bogotá D.C.**

Teléfono: 6181088 Fax: 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) **INVENTOR (ES)**
(72)

**Nombre: 1. MCDANIEL, Max, P.; 2. BENHAM, Elizabeth, A.; 3.
JENSEN, Michael, D.; 4. COLLINS, Kathy, S.; 5. MARTIN, Joel,
L.; 6. HAWLEY, GU, R.**

**Dirección: 1. 1601 Neknart Drive, Bartlesville, OK 74006 USA;
2. 9310 Katie Grace Circle, Spring, TX 77379 USA; 3. 2008
Skyline Place, Bartlesville, OK 74006 USA; 4. 3915 SilverLake
Drive, Bartlesville, OK 74006 USA; 5. 636 SE Kenwood Drive,
Bartlesville, OK 74006 USA; 6. 1022 N. Wyandotte, Dewey, OK
74029 USA**

**Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores,
Estadounidenses**

5) **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/036650 Fecha: Nov. 4, 2004

Publicación Internacional No. WO2006/052232 A1 Fecha: Mayo 18, 2006

6) **Título (54) CATALIZADORES DE COMBINACIÓN DE
ORGANOCROMO/METALOCENO PARA PRODUCIR RESINAS BIMODALES**

7) **Clasificación Internacional: C08F 10/02, 4/02, 4/642, 4/69**

8) **PRIORIDAD**

33) **País de Origen**

(32) **Fecha**

(31) **Número de
Solicitud**

SI ☐ NO ☒

9) **Comprobante de pago N°. 07.30907 - del 13 de 2007**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del 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 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Reporte internacional de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

P. 932 43

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 07-055652- -00000-0000

Fecha: 2007-06-01 16:02:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 224

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 30,907
FECHA : ABRIL 17 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63069557	17/04/2007	22,930,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 482,000.00
			TOTAL : \$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
18 May 2006 (18.05.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/052232 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08F 10/02,
4/02, 4/642, 4/69

(21) International Application Number:
PCT/US2004/036650

(22) International Filing Date:
4 November 2004 (04.11.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY,
L.P. [US/US]: 10001 Six Pines Drive., The Woodlands,
TX 77387 (US).

(71) Applicants and

(72) Inventors: MCDANIEL, Max, P. [US/US]: 1601 Mel-
mart Drive, Bartlesville, OK 74006 (US). BENTHAM,
Elizabeth, A. [US/US]: 9310 Katie Grace Circle, Spring,
TX 77379 (US). JENSEN, Michael, D. [US/US]: 2008
Skyline Place, Bartlesville, OK 74006 (US). COLLINS,
Kathy, S. [US/US]: 3915 SilverLake Drive, Bartlesville,
OK 74006 (US). MARTIN, Joel, L. [US/US]: 636 SE
Kenwood Drive, Bartlesville, OK 74006 (US). HAWLEY,
GU, R. [US/US]: 1022 N. Wyandotte, Dewey, OK 74029
(US).

(74) Agent: ARNOLD, Jeffery, B.; Womble Carlyle Sandridge
& Rice, PLLC, P.O. Box 7037, Atlanta, GA 30357-0037
(US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of optional protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(I))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(II))

Published:

- with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2006/052232 A1

(54) Title: ORGANOCHROMIUM/ METALLOCENE COMBINATION CATALYST FOR PRODUCING BIMODAL RESINS

(57) Abstract: This invention relates to the field of olefin polymerization catalyst compositions, and methods for the polymerization and copolymerization of olefins, including polymerization methods using a supported catalyst composition. In one aspect, the present invention encompasses a catalyst comprising the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound.

47

ORGANOCHROMIUM/METALLOCENE COMBINATION
CATALYSTS FOR PRODUCING BIMODAL RESINS

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

5 This invention relates to the field of organometal compositions, olefin polymerization catalyst compositions, methods for the polymerization and copolymerization of olefins using a catalyst composition, and polyolefins.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 There exists a constant search to develop new olefin polymerization catalysts, catalyst activation processes, and methods of making and using catalysts, that will provide enhanced catalytic activities and polymeric materials tailored to specific end uses. Mono-1-olefins (α -olefins), including ethylene, can be polymerized with catalyst compositions employing titanium, zirconium, vanadium, chromium or other metals,
15 impregnated on a variety of support materials, often in the presence of cocatalysts. These catalyst compositions may be useful for both homopolymerization of ethylene, as well as copolymerization of ethylene with comonomers such as propylene, 1-butene, 1-hexene, or other higher α -olefins.

Catalyst systems comprising metallocene compounds have shown promise in
20 tailoring polymer properties. Catalyst systems comprising organochromium compounds can also be used to modify polymer properties. Accordingly, a process employing both metallocene and organochromium catalysts would provide exceptional control over polymer properties during manufacture. However, there is not a single support capable of activating both types of catalysts. Thus, there remain
25 significant challenges in developing catalysts that can provide custom-made polymers with a specific set of desired properties.

SUMMARY OF THE INVENTION

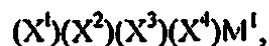
This invention encompasses catalyst compositions, methods for preparing
30 catalyst compositions, methods for polymerizing olefins, and ethylene polymers and copolymers. In the course of examining olefin polymerization catalysts, it was

discovered that a catalyst system comprising metallocenes and organochromium compounds provided polyolefins having very broad molecular weight distributions.

In one aspect, the present invention encompasses a catalyst composition comprising a metallocene compound, an organochromium compound, at least one
 5 chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound. In this aspect, this invention encompasses a composition of matter, a catalyst composition for polymerizing olefins, a method of preparing a catalyst composition, a method of using a catalyst composition, new polymers and copolymers of ethylene, and the like, in each case encompassing a metallocene compound, an organochromium compound, at
 10 least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound.

Catalyst compositions in accordance with the present invention comprise the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound, wherein:

15 a) the metallocene compound has the following formula:



wherein M^I is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

20 wherein substituents on (X^1) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen:

wherein at least one substituent on (X^1) can be a bridging group which
 25 connects (X^1) and (X^2) ;

wherein (X^3) and (X^4) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group,
 30 an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted

7

phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group:

wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, phosphido groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2);

b) the organochromium is a compound having the following formula:



wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; and

wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or

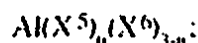


wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms; and

c) the chemically-treated solid oxide comprises a solid oxide treated with at least one electron-withdrawing anion source compound.

6

Organoaluminum compounds employed in the present invention have the following formula:



wherein (X^5) is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X^6) is an alkoxide or aryloxy having from 1 to about 20 carbon atoms, a halide, or a hydride; and n is a number from 1 to 3, inclusive.

A chemically-treated solid oxide in accordance with the present invention comprises a solid oxide treated with an electron-withdrawing anion. Solid oxides include, but are not limited to, silica, alumina, silica-alumina, aluminum phosphate, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, zinc oxide, any mixed oxide thereof, or any mixture thereof. Electron-withdrawing anions include, but are not limited to, fluoride, chloride, bromide, phosphate, triflate, bisulfate, sulfate, fluorophosphate, fluorosulfate, or any combination thereof.

In another aspect of the present invention, the chemically-treated solid oxide can be selected from fluorided alumina, chlorided alumina, bromided alumina, sulfated alumina, fluorided silica-alumina, chlorided silica-alumina, bromided silica-alumina, sulfated silica-alumina, fluorided silica-zirconia, chlorided silica-zirconia, bromided silica-zirconia, sulfated silica-zirconia, or any combination thereof. Further, the chemically treated solid oxide can include a metal or metal ion selected from zinc, nickel, vanadium, silver, copper, gallium, tin, tungsten, molybdenum, or any combination thereof.

In yet another aspect of the present invention, the solid oxide can comprise any oxide that is characterized by a high surface area, and the electron-withdrawing anion can comprise any anion that increases the acidity of the solid oxide as compared to the solid oxide that is not treated with at least one electron-withdrawing anion.

In another aspect of the present invention, a catalyst composition is provided comprising the contact product of a metallocene compound, an organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound, and further comprising an optional cocatalyst. While not intending to be bound by theory, it is believed that the cocatalyst functions as, among other things, a scavenger to remove traces of water and oxygen from the catalyst

composition. Several different cocatalysts may be used in this catalyst composition including, but not limited to, organoaluminum compounds, aluminoxanes, organozinc compounds, organoboron compounds, ionizing ionic compounds, clay materials, or any combination thereof. Thus, an additional organoaluminum compound is an optional
 5 cocatalyst, and can be either the same or different from the at least one organoaluminum compound of the catalyst composition.

In yet another aspect of the present invention, a method is provided for making a catalyst composition comprising contacting at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at
 10 least one organoaluminum compound. Still, in another aspect of this invention a method of polymerizing olefins is provided comprising contacting at least one olefin monomer with a catalyst composition under polymerization conditions. The catalyst composition comprises the contact product of a metallocene compound, an organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least
 15 one organoaluminum compound.

In accordance with the present invention, the at least one metallocene compound, the at least one organochromium compound, the at least one chemically-treated solid oxide, and the at least one organoaluminum compound are as follows:

The metallocene compound has the following formula:

20 $(X^1XX^2)(X^3XX^4)M^1$,

wherein M^1 is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

wherein substituents on (X^1) are aliphatic groups, cyclic groups,
 25 combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

wherein at least one substituent on (X^1) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2) ;

30 wherein (X^3) and (X^4) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination

of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, phosphido groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2).

The organochromium compound is a compound having the following formula:

i) CrR_n ,

wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; and

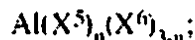
wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or

ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$,

wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms.

The chemically-treated solid oxide comprises a solid oxide treated with an electron-withdrawing anion source compound.

The organoaluminum compound has the following formula:



- 5 wherein (X⁵) is a hydrocarhyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X⁶) is selected from alkoxide or aryloxy having from 1 to about 20 carbon atoms, halide, or hydride; and n is a number from 1 to 3, inclusive.

This invention also encompasses precontacting some or all of the catalyst components, and optionally pretreating some or all of these components with an olefin
10 compound, prior to initiating the polymerization reaction.

The present invention further comprises methods for polymerizing olefins comprising contacting at least one olefin monomer and the catalyst composition under polymerization conditions to produce the polymer.

This invention also encompasses an article that comprises the polymer
15 produced with the catalyst composition of this invention.

These and other features, aspects, embodiments, and advantages of the present invention will become apparent after a review of the following detailed description of the disclosed features.

20 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 represents a comparison of polyolefin polydispersities obtained using a bis(«-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst, a biscumene chromium catalyst, and a combination bis(«-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/bis
cumene chromium catalyst.

- 25 Figure 2 represents a comparison of polyolefin polydispersities obtained using a bis(?-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst, chromocene catalyst, and a combination bis(?-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/chromocene catalyst.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 30 The present invention provides new catalyst compositions, methods for preparing catalyst compositions, methods for using the catalyst compositions to

polymerize olefins, and polyolefins. In one aspect, this invention encompasses a metallocene-organochromium catalyst system that provides polyolefins characterized by very broad molecular weight distributions. The catalyst composition comprises the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium
5 compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound. Further, this invention encompasses a composition of matter, a catalyst composition for polymerizing olefins, a method of preparing a catalyst composition, a method of using a catalyst composition, new polymers and copolymers ethylene, and the like.

10

Definitions

To more clearly define the terms used herein, the following definitions are provided. To the extent that any definition or usage provided by any document incorporated herein by reference conflicts with the definition or usage provided
15 herein, the definition or usage provided herein controls.

The term "polymer" is used herein to mean homopolymers comprising ethylene and copolymers of ethylene and another olefinic comonomer. Thus, the term "a polymer of ethylene" is used herein to refer to both homopolymers and copolymers of ethylene and an olefinic comonomer. Polymer is also used herein to mean
20 homopolymers and copolymers of any other polymerizable monomer disclosed herein.

The term "cocatalyst" is generally used herein to refer to the organoaluminum compounds that may constitute one component of the catalyst composition, but also refers to the optional components of the catalyst composition including, but not limited to, aluminoxanes, organoboron compounds, organozinc compounds, or
25 ionizing ionic compounds, as disclosed herein. The term cocatalyst may be used regardless of the actual function of the compound or any chemical mechanism by which the compound may operate. In one aspect, the term cocatalyst is used to distinguish that component of the catalyst composition from the metallocene and organochromium compounds.

30 The term "precontacted" mixture is used herein to describe a first mixture of catalyst components that are contacted for a first period of time prior to the first

b3

mixture being used to form a "postcontacted" or second mixture of catalyst components that are contacted for a second period of time. Typically, the precontacted mixture describes a mixture of metallocene compound, organochromium compound, and chemically-treated solid oxide, before this mixture is contacted with the organoaluminum compound and olefin monomer. Thus, "precontacted" describes components that are used to contact each other, but prior to contacting the components in the second, postcontacted mixture. Accordingly, this invention may occasionally distinguish between a component used to prepare the precontacted mixture and that component after the mixture has been prepared. For example, according to this description, it is possible for the precontacted organoaluminum compound, once it is contacted with the metallocene and the olefin monomer, to have reacted to form at least one different chemical compound, formulation, or structure from the distinct organoaluminum compound used to prepare the precontacted mixture. In this case, the precontacted organoaluminum compound or component is described as comprising an organoaluminum compound that was used to prepare the precontacted mixture.

Similarly, the term "postcontacted" mixture is used herein to describe a second mixture of catalyst components that are contacted for a second period of time, and one constituent of which is the "precontacted" or first mixture of catalyst components that were contacted for a first period of time. Typically, the term "postcontacted" mixture is used herein to describe the mixture of metallocene compound, organochromium compound, olefin monomer, organoaluminum compound, and chemically treated solid oxide, formed from contacting the precontacted mixture of a portion of these components with any additional components added to make up the postcontacted mixture. Generally, the additional component added to make up the postcontacted mixture is the chemically treated solid oxide, and optionally may include an organoaluminum compound the same or different from the organoaluminum compound used to prepare the precontacted mixture, as described herein. Accordingly, this invention may also occasionally distinguish between a component used to prepare the postcontacted mixture and that component after the mixture has been prepared.

x2

The term metallocene describes a compound comprising two η^5 -cycloalkadienyl-type ligands in the molecule. Thus, the metallocenes of this invention are bis(η^5 -cycloalkadienyl-type ligand) compounds, wherein the η^5 -cycloalkadienyl portions include cyclopentadienyl ligands, indenyl ligands, fluorenyl ligands, and the like, including partially saturated or substituted derivatives or analogs of any of these. Possible substituents on these ligands include hydrogen, therefore the description "substituted derivatives thereof" in this invention comprises partially saturated ligands such as tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, partially saturated indenyl, partially saturated fluorenyl, substituted partially saturated indenyl, substituted partially saturated fluorenyl, and the like. In some contexts, the metallocene is referred to simply as the "catalyst", in much the same way the term "cocatalyst" is used herein to refer to the organoaluminum compound.

The terms "catalyst composition," "catalyst mixture," and the like do not depend upon the actual product of the reaction of the components of the mixtures, the nature of the active catalytic site, or the fate of the aluminum cocatalyst, the metallocene compound, the organochromium compound, any olefin monomer used to prepare a precontacted mixture, or the chemically treated solid oxide after combining these components. Therefore, the terms catalyst composition, catalyst mixture, and the like may include both heterogeneous compositions and homogenous compositions.

The term "hydrocarbyl" is used to specify a hydrocarbon radical group that includes, but is not limited to aryl, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, cycloalkadienyl, alkynyl, aralkyl, aralkenyl, aralkynyl, and the like, and includes all substituted, unsubstituted, branched, linear, heteroatom substituted derivatives thereof.

The terms "chemically-treated solid oxide", "solid oxide activator-support", "acidic activator-support", "activator-support", "treated solid oxide compound", or simply "activator," and the like are used herein to indicate a solid, inorganic oxide of relatively high porosity, which exhibits Lewis acidic or Brønsted acidic behavior, and which has been treated with an electron-withdrawing component, typically an anion, and which is calcined. The electron-withdrawing component is typically an electron-withdrawing anion source compound. Thus, the chemically treated solid oxide

compound comprises the calcined contact product of at least one solid oxide compound with at least one electron-withdrawing anion source compound. Typically, the chemically treated solid oxide comprises at least one ionizing, acidic solid oxide compound. The terms support or activator-support are not used to imply these
5 components are inert, and this component should not be construed as an inert component of the catalyst composition.

Unless specified otherwise, or unless the context requires otherwise, certain abbreviations that are used herein, include, but not limited to: Ind, indenyl; Flu, fluorenyl; Cp, cyclopentadienyl; C2, ethylene; C6, 1-hexene; iC4, isobutane; FSA,
10 fluorided silica-alumina; CTSO, chemically-treated solid oxide.

The phrase "at least one" is used herein to indicate that one or more respective components may be used in any combination. For example, the catalyst composition is described as comprising the contact-product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide,
15 and at least one organoaluminum compound. Thus, the catalyst composition may comprise one metallocene compound, one organochromium compound, one chemically-treated solid oxide, and one organoaluminum compound. Alternatively, the catalyst composition may comprise more than one metallocene compound, more than one organochromium compound, more than one chemically-treated solid oxide,
20 and more than one organoaluminum compound. In the same fashion, one component may be combined with more than one of any of the other components. For example, the catalyst composition may comprise more than one metallocene compound, one organochromium compound, one chemically-treated solid oxide, and more than one organoaluminum compound.

25

Catalyst Composition and Components

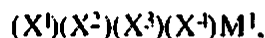
The present invention provides a catalyst composition comprising a metallocene compound, an organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound. In another aspect,
30 for example, a metallocene compound and an organochromium compound are used

K

simultaneously in a polymerization process to produce a polyethylene resin with unique properties.

Catalyst compositions of the present invention comprise the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound.

The metallocene compound has the following formula:



wherein M^1 is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

wherein substituents on (X^1) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

wherein at least one substituent on (X^1) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2) ;

wherein (X^3) and (X^4) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

K

substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group:

5 wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, phosphido groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

10 wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2).

Organochromium compounds employed in the present invention have the following formula:



15 wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; and

wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or

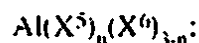


wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms.

20 A chemically-treated solid oxide in accordance with the present invention comprises a solid oxide treated with an electron-withdrawing anion source compound.

The present invention further encompasses catalyst compositions comprising various combinations of metallocene and organochromium compounds, including, but not limited to, at least one metallocene compound in combination with an organochromium compound, a metallocene compound in combination with at least one organochromium compound, at least one metallocene compound in combination with at least one organochromium compound, and any combination of more than one metallocene compound and any combination of more than one organochromium compound.

30 Organoaluminum compounds employed in the present invention have the following formula:

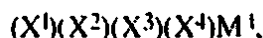


wherein (X^5) is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X^6) is selected from alkoxide or aryloxy having from 1 to about 20 carbon atoms, halide, or hydride; and n is a number from 1 to 3, inclusive.

- 5 As stated above, the chemically-treated solid oxide comprises a solid oxide treated with an electron-withdrawing anion. Solid oxides employed in the present invention include, but are not limited to, silica, alumina, silica-alumina, aluminum phosphate, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, zinc oxide, any mixed oxide thereof, or any mixture thereof. Electron-withdrawing anions include,
- 10 but are not limited to, fluoride, chloride, bromide, phosphate, triflate, bisulfate, sulfate, or any combination thereof.

The Metallocene Compound

- 15 Metallocene compounds employed in the present invention can have the following general formula:



wherein M^1 is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

- 20 wherein substituents on (X^1) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

- 25 wherein at least one substituent on (X^1) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2) ;

- wherein (X^3) and (X^4) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group,
- 30 an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted

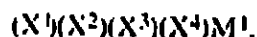
phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, phosphido groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2).

in another aspect of the present invention, the metallocene compound can have the following general formula:



wherein M^1 is Ti, Zr, or Hf;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, a substituted cyclopentadienyl, an indenyl, a substituted indenyl, a fluorenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group,

an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

- 5 wherein (X¹) and (X²) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group,
10 an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

- wherein any substituent on (X¹), (X²), (X³), or (X⁴) is independently selected
15 from a hydrocarbyl group, an aliphatic group, an aromatic group, a cyclic group, a combination of aliphatic and cyclic groups, an oxygen group, a sulfur group, a nitrogen group, a phosphorus group, a carbon group, a silicon group, a germanium group, a tin group, a boron group, an aluminum group, an inorganic group, an organometallic group, or a substituted derivative thereof, having from 1 to about 20
20 carbon atoms; a halide; or hydrogen; as long as these groups do not terminate the activity of the catalyst composition. Further, this description can include substituted, unsubstituted, branched, linear, or heteroatom-substituted analogs of these moieties.

- Further, substituents may be characterized in more than one of these categories, such as benzyl. As indicated above, hydrogen may be employed as a
25 substituent. Therefore, the notion of a substituted indenyl and substituted fluorenyl includes partially saturated indenyls and fluorenyls including, but not limited to, tetrahydroindenyls, tetrahydrofluorenyls, and octahydrofluorenyls.

- At least one substituent on (X¹) or (X²) can be a bridging group that connects (X¹) and (X²). Suitable bridging groups include, but are not limited to, aliphatic
30 groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups,

phosphorus groups, nitrogen groups, organometallic groups, silicon groups, phosphido groups, boron groups, and germanium groups.

Examples of aliphatic groups, include, but are not limited to, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, a cycloalkenyl group, an alkynyl group, an
 5 alkaadienyl group, a cyclic group, and the like, and includes all substituted, unsubstituted, branched, and linear analogs or derivatives thereof, in each instance having from one to about 20 carbon atoms. Thus, aliphatic groups include, but are not limited to, hydrocarbyls such as paraffins and alkenyls. For example, aliphatic groups
 10 as used herein include methyl, ethyl, propyl, n-butyl, tert-butyl, sec-butyl, isobutyl, amyl, isomyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, 2-ethylhexyl, pentenyl, butenyl, and the like.

Examples of aromatic groups, in each instance include, but are not limited to, phenyl, naphthyl, anthracenyl, and the like, including substituted derivatives thereof, in
 15 each instance having from 6 to about 25 carbons. Substituted derivatives of aromatic compounds include, but are not limited to, tolyl, xylyl, mesityl, and the like, including any heteroatom substituted derivative thereof.

Examples of cyclic groups, in each instance include, but are not limited to, cycloparaffins, cycloolefins, cycloacetylenes, arenes such as phenyl, bicyclic groups
 20 and the like, including substituted derivatives thereof, in each instance having from about 3 to about 20 carbon atoms. Thus, heteroatom-substituted cyclic groups such as furanyl are included herein.

In each instance, aliphatic and cyclic groups are groups comprising an aliphatic portion and a cyclic portion, examples of which include, but are not limited
 to, groups such as: $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{1-q}$ wherein m is an integer from 1 to about
 25 10, q is an integer from 1 to 5, inclusive; $(CH_2)_m C_6 H_q R_{1-q}$ wherein m is an integer from 1 to about 10, q is an integer from 1 to 10, inclusive; and $(CH_2)_m C_5 H_q R_{9-q}$ wherein m is an integer from 1 to about 10, q is an integer from 1 to 9, inclusive. In each instance and as defined above, R is independently selected from: an aliphatic
 30 group; an aromatic group; a cyclic group; any combination thereof; any substituted derivative thereof, including but not limited to, a halide-, an alkoxide-, or an amide-substituted derivative thereof; any one of which has from 1 to about 20 carbon atoms;

22

or hydrogen. In one aspect, aliphatic and cyclic groups include, but are not limited to:

- CH₂C₆H₅; -CH₂C₆H₄F; CH₂C₆H₄Cl; -CH₂C₆H₄Br; -CH₂C₆H₄I; -
 CH₂C₆H₄OMe; -CH₂C₆H₄OE; -CH₂C₆H₄NH₂; -CH₂C₆H₄NMe₂; -
 CH₂C₆H₄NEt₂; -CH₂CH₂C₆H₅; -CH₂CH₂C₆H₄I; -CH₂CH₂C₆H₄Cl; -
 5 CH₂CH₂C₆H₄Br; -CH₂CH₂C₆H₄I; -CH₂CH₂C₆H₄OMe; -CH₂CH₂C₆H₄OE; -
 CH₂CH₂C₆H₄NH₂; -CH₂CH₂C₆H₄NMe₂; -CH₂CH₂C₆H₄NEt₂; any regioisomer or
 stereoisomer thereof, and any substituted derivative thereof.

Examples of halides, in each instance, include fluoride, chloride, bromide, and iodide.

- 10 In each instance, oxygen groups are oxygen-containing groups, examples of which include, but are not limited to, alkoxy or aryloxy groups (-OR), -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, and the like, including substituted derivatives thereof, wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

- 15 Examples of alkoxy or aryloxy groups (-OR) groups include, but are not limited to, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, phenoxy, substituted phenoxy, and the like.

- In each instance, sulfur groups are sulfur-containing groups, examples of which include, but are not limited to, -SR, and the like, including substituted derivatives thereof, wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, 20 aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

- In each instance, nitrogen groups are nitrogen-containing groups, which include, but are not limited to, -NR₂, -NHR, -NR₂, and the like, including substituted derivatives thereof, wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, 25 aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

- In each instance, phosphorus groups are phosphorus-containing groups, which include, but are not limited to, -PH₂, -PHR, -PR₂, and the like, including substituted derivatives thereof, wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, 30 aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

23

In each instance, carbon groups are carbon-containing groups, which include, but are not limited to, alkyl halide groups that comprise halide-substituted alkyl groups with 1 to about 20 carbon atoms, aralkyl groups with 1 to about 20 carbon atoms, and the like, including substituted derivatives thereof, wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

In each instance, silicon groups are silicon-containing groups, which include, but are not limited to, silyl groups such as alkylsilyl groups, arylsilyl groups, arylalkylsilyl groups, siloxy groups, and the like, which in each instance have from 1 to about 20 carbon atoms. For example, silicon groups include trimethylsilyl and phenyloctylsilyl groups.

In each instance, germanium groups are germanium-containing groups, which include, but are not limited to, germynyl groups, such as alkylgermynyl groups, arylgermynyl groups, arylalkylgermynyl groups, germynloxy groups, and the like, which in each instance have from 1 to about 20 carbon atoms.

In each instance, tin groups are tin containing groups, which include, but are not limited to, stannyl groups, such as alkylstannyl groups, arylstannyl groups, arylalkylstannyl groups, stannoxy (or "stannyloxy") groups, and the like, which in each instance have from 1 to about 20 carbon atoms. Thus, tin groups include, but are not limited to, stannoxy groups.

In each instance, boron groups are boron-containing groups, which include, but are not limited to, $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, wherein X is a monoanionic group such as halide, hydride, alkoxide, alkyl thiolate, and the like, and wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

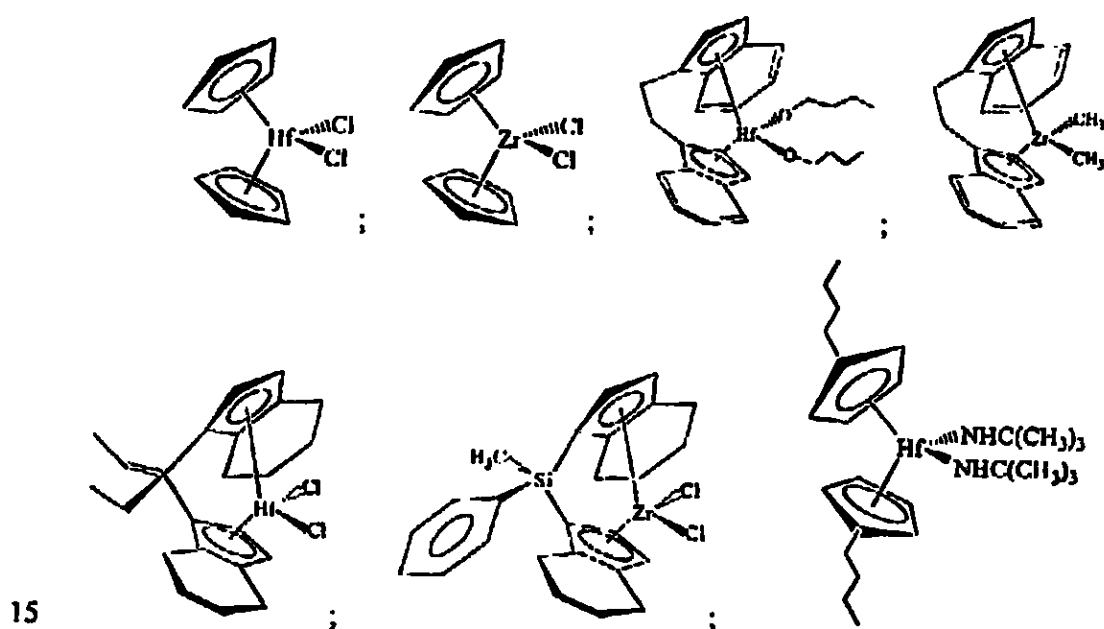
In each instance, aluminum groups are aluminum containing groups, which include, but are not limited to, AlR_2 , wherein R in each instance is selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl having from 1 to about 20 carbon atoms.

Examples of inorganic groups that may be used as substituents for substituted cyclopentadienyls, substituted indenyls, substituted fluorenyls, and substituted

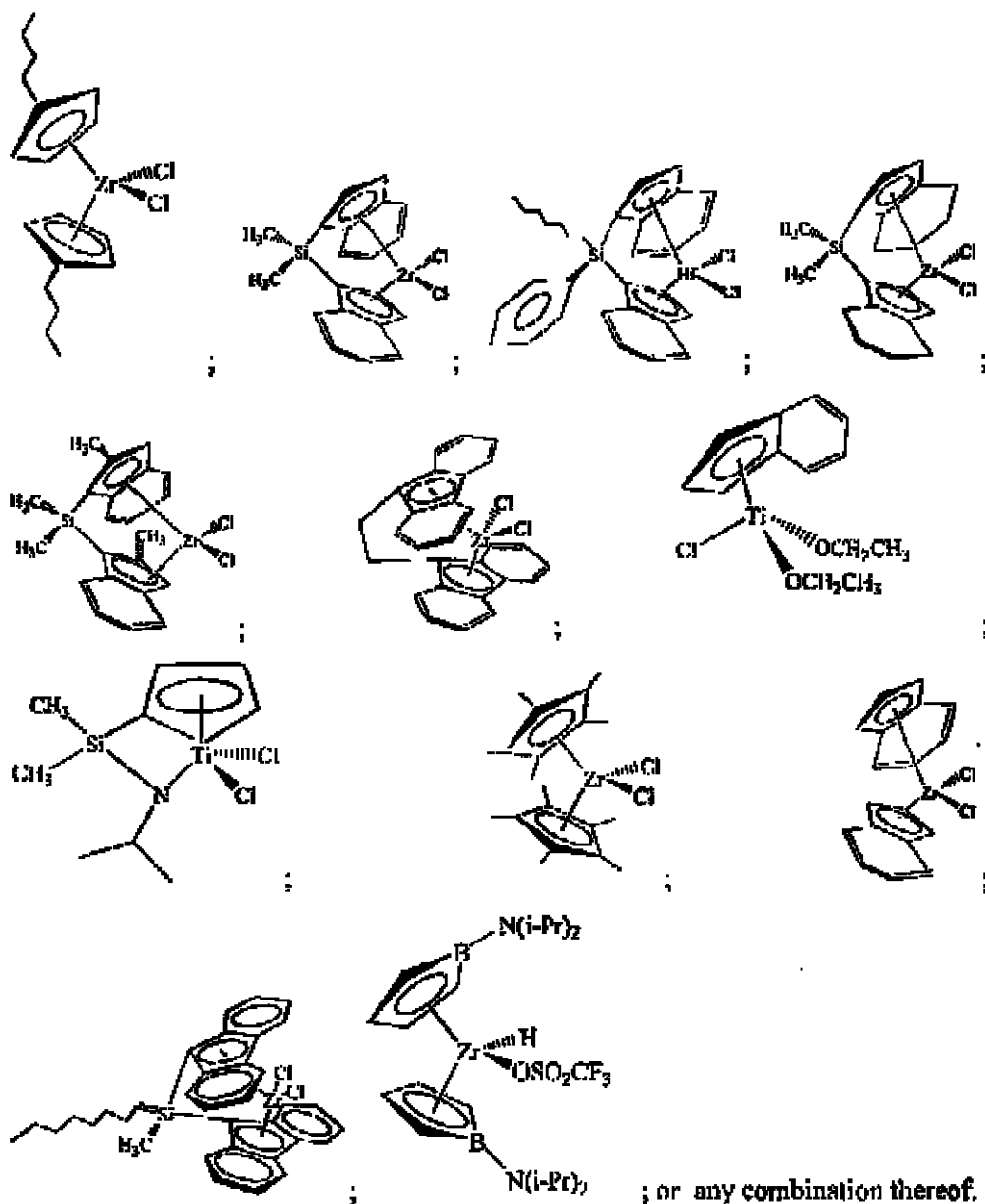
horatabenzenes, in each instance, include, but are not limited to, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, PX_2 , and the like, wherein X is a monoanionic group such as halide, hydride, amide, alkoxide, alkyl thiolate, and the like, and wherein any alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, substituted alkyl, substituted aryl, or substituted aralkyl group or substituent on these ligands has from 1 to about 20 carbon atoms.

Examples of organometallic groups that may be used as substituents for substituted cyclopentadienyls, substituted indenyls, and substituted fluorenyls, in each instance, include, but are not limited to, organoboron groups, organoaluminum groups, organogallium groups, organosilicon groups, organogermanium groups, organotin groups, organolead groups, organo-transition metal groups, and the like, having from 1 to about 20 carbon atoms.

Examples of the metallocene compound of this invention include, but are not limited to, the following compounds:



5



5 Examples of the metallocene compound of this invention also include, but are not limited to, the following compounds:

bis(cyclopentadienyl)hafnium dichloride; 1,2-ethanediylbis(η^3 -1-indenyl)di- α -butoxyhafnium; 1,2-ethanediylbis(η^5 -1-indenyl)dimethylzirconium; 3,3-pentamediylbis((η^3 -1,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafnium dichloride; 10 methylphenylsilylbis(η^3 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride; bis(n-butylcyclopentadienyl)bis(di-*n*-butylamido)hafnium. bis(n-

28

butylcyclopentadienylzirconium dichloride; dimethylsilylbis(1-indenyl)zirconium
 dichloride; octylphenylsilylbis(1-indenyl)zirconium dichloride; dimethylsilylbis(η^5 -
 4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride; dimethylsilylbis(2-methyl-1-
 indenyl)zirconium dichloride; 1,2-ethanediylbis(9-fluorenyl)zirconium dichloride;
 5 indenyl diethoxy titanium(IV) chloride;
 (isopropylamido)dimethylsilylcyclopentadienyltitanium dichloride;
 bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride; bis(indenyl)zirconium
 dichloride; bis(indenyl)zirconium dichloride; methyloctylsilyl bis(9-
 fluorenyl)zirconium dichloride; bis-[1-(iV,N-
 10 diisopropylamino)boratebenzene]hydrido-zirconium trifluoromethylsulfonate; or any
 combination thereof.

In one aspect of the present invention, the metallocene compounds include, but
 are not limited to, bis(α -butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
 bis(indenyl)zirconium dichloride, dimethylsilylbis(1-indenyl)zirconium dichloride,
 15 and methyloctylsilyl bis(9-fluorenyl)zirconium dichloride. Suitable metallocene
 compounds are also described in U.S. Patent Nos. 6,355,594 and 6,613,852, the entire
 disclosures of which are incorporated herein by reference.

Numerous processes to prepare metallocene compounds that can be employed
 in this invention have been reported. For example, U.S. Patent Nos. 4,939,217,
 20 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305,
 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592,
 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,579, and
 6,509,427 describe such methods, each of which is incorporated by reference herein,
 in its entirety. Other processes to prepare metallocene compounds that can be
 25 employed in this invention have been reported in references such as: Köppl, A. Alt, H.
 G. *J. Mol. Catal. A*, 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kudozaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki,
 S. *The Chemical Society of Japan*, 1986, 59, 91; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J.*
Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; and Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet.*
Chem. 1998, 568, 87-112; each of which is incorporated by reference herein, in its
 30 entirety. Further, additional processes to prepare metallocene compounds that can be
 employed in this invention have been reported in: *Journal of Organometallic*

Chemistry, 1996, 522, 39-54, which is incorporated by reference herein, in its entirety.

The following treatises also describe such methods: Wailes, P. C.; Courts, R. S. P.;

Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*,

Academic: New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lippert, M. F.; and Raston, C. L.;

- 5 Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986; each of which is incorporated by reference herein, in its entirety.

The Organochromium Compound

Organochromium compounds employed in the present invention have the
10 following general formula:



wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms;

and

wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or



wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms.

Examples of the organochromium compound of this invention include, but are not limited to, the following compounds:

- 20 bisbenzene chromium(0); diene chromium(0); bis(mesitylene chromium(0);
biscyclopentadienylchromium(chromocene);
bis(methylcyclopentadienyl)chromium(II); bis(1,3-
bis(trimethylsilyl)allyl)chromium(II); bis(trimethylsilylmethyl)chromium(II); bis(2,5-
dimethylpentadienyl)chromium(II); ((tetramethylcyclopentadienyl)(1-
25 butylamino)dimethylsilyl)(trimethylsilylmethyl)chromium(II); diallyl chromium(II);
(pentamethylcyclopentadienyl)bis(benzyl)chromium(II) pyridine adduct; triallyl
chromium(III);
tris(bis(trimethylsilyl)methyl)chromium(III);
(pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylsilylmethyl)chromium(III);
tetraallylchromium(IV); tetramethylchromium(IV); tetrakis(benzyl)chromium(IV);
30 tetrakis-neopentyl chromium(IV), tetrakis(trimethylsilylmethyl)chromium(IV);

28

tetrakis(isopropyl)chromium(IV); tetrakis(2-phenyl-2-methylpropyl)chromium(IV); or any combination thereof.

Examples of the organochromium compound of this invention also include, but are not limited to, the following compounds.

- 5 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$; $\text{Cr}(\text{i-butyl})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{-naphthalene})_2$; regioisomers and stereoisomers thereof; or any combination thereof.

In one aspect of the present invention, organochromium compounds include, but are not limited to, decumene chromium (0), bisbenzene chromium(0), and
10 chromocene.

The Chemically Treated Solid Oxide

The present invention encompasses catalyst compositions comprising a chemically-treated solid oxide which serves as an acidic activator-support, and which
15 is typically used in combination with an organoaluminum compound.

In one aspect of this invention, the catalyst composition can comprise at least one chemically-treated solid oxide comprising at least one solid oxide treated with at least one electron-withdrawing anion. The solid oxide can comprise any oxide that is characterized by a high surface area, and the electron withdrawing anion can comprise
20 any anion that increases the acidity of the solid oxide as compared to the solid oxide that is not treated with at least one electron-withdrawing anion. Solid oxides employed in the present invention include, but are not limited to, silica, alumina, silica-alumina, aluminum phosphate, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, zinc oxide, any mixed oxide thereof, or any mixture thereof.

25 The electron-withdrawing anion is selected from fluoride, chloride, bromide, phosphate, triflate, bisulfate, sulfate, fluorophosphate, fluorosulfate, or any combination thereof. In another aspect, for example, the chemically-treated solid oxide can be selected from fluorided alumina, chlorided alumina, bromided alumina, sulfated alumina, fluorided silica alumina, chlorided silica-alumina, bromided silica-
30 alumina, sulfated silica-alumina, fluorided silica-zirconia, chlorided silica-zirconia, bromided silica-zirconia, sulfated silica-zirconia, or any combination thereof. In a

29

further aspect of the present invention, the chemically-treated solid oxide can further comprise a metal or metal ion selected from zinc, nickel, vanadium, silver, copper, gallium, tin, tungsten, molybdenum, or any combination thereof.

The chemically-treated solid oxide typically comprises the contact product of
5 at least one solid oxide compound and at least one electron-withdrawing anion source. In one aspect, the solid oxide compound comprises an inorganic oxide. It is not required that the solid oxide compound be calcined prior to contacting the electron-withdrawing anion source. The contact product may be calcined either during or after the solid oxide compound is contacted with the electron-withdrawing anion source. In
10 this aspect, the solid oxide compound may be calcined or uncalcined. In another aspect, the activator-support may comprise the contact product of at least one calcined solid oxide compound and at least one electron-withdrawing anion source.

The chemically-treated solid oxide, also termed the activator-support, exhibits enhanced acidity as compared to the corresponding untreated solid oxide compound.
15 The chemically-treated solid oxide also functions as a catalyst activator as compared to the corresponding untreated solid oxide. While the chemically-treated solid oxide activates the metallocene in the absence of cocatalysts, it is not necessary to eliminate cocatalysts from the catalyst composition. The activation function of the activator-support is evident in the enhanced activity of catalyst composition as a whole, as
20 compared to a catalyst composition containing the corresponding untreated solid oxide. Additionally, the chemically treated solid oxide can function as an activator, even in the absence of an organoaluminum compound, an aluminoxane, an organoboron compound, or an ionizing ionic compound.

The present invention includes a chemically-treated solid oxide comprising a
25 solid inorganic oxide material, a mixed oxide material, a combination of inorganic oxide materials, a combination of mixed oxide materials, or any combination thereof, that is chemically-treated with an electron-withdrawing component, and optionally treated with a metal. Thus, the solid oxide of this invention encompasses oxide materials such as alumina, "mixed oxide" compounds thereof such as silica-alumina,
30 and combinations and mixtures thereof. The mixed oxide compounds such as silica-alumina can be single or multiple chemical phases with more than one metal

combined with oxygen to form a solid oxide compound, and are encompassed by this invention.

In one aspect of this invention, the chemically-treated solid oxide further comprises a metal or metal ion selected from zinc, nickel, vanadium, titanium, silver, copper, gallium, tin, tungsten, molybdenum, or any combination thereof. Examples of chemically treated solid oxides that further comprise a metal or metal ion include, but are not limited to, zinc-impregnated chlorided alumina, titanium impregnated fluorided alumina, zinc-impregnated fluorided alumina, zinc-impregnated chlorided silica-alumina, zinc-impregnated fluorided silica-alumina, zinc-impregnated sulfated alumina, chlorided zinc aluminate, fluorided zinc aluminate, sulfated zinc aluminate, or any combination thereof.

In another aspect, the chemically-treated solid oxide of this invention comprises a solid oxide of relatively high porosity, which exhibits Lewis acidic or Bronsted acidic behavior. The solid oxide is chemically-treated with an electron-withdrawing component, typically an electron-withdrawing anion, to form an activator-support. While not intending to be bound by the following statement, it is believed that treatment of the inorganic oxide with an electron-withdrawing component augments or enhances the acidity of the oxide. Thus in one aspect, the activator support exhibits Lewis or Bronsted acidity which is typically greater than the Lewis or Bronsted acid strength than the untreated solid oxide, or the activator-support has a greater number of acid sites than the untreated solid oxide, or both. One method to quantify the acidity of the chemically-treated and untreated solid oxide materials is by comparing the polymerization activities of the treated and untreated oxides under acid catalyzed reactions.

In one aspect, the chemically-treated solid oxide comprises a solid inorganic oxide comprising oxygen and at least one element selected from Group 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 or 15 of the periodic table, or comprising oxygen and at least one element selected from the lanthanide or actinide elements. (See: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; and Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Usually, the inorganic oxide comprises oxygen and at

least one element selected from Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zr or Zr.

Suitable examples of solid oxide materials or compounds that can be used in the chemically-treated solid oxide of the present invention include, but are not limited to, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , and the like, including mixed oxides thereof, and combinations thereof. Examples of mixed oxides that can be used in the activator support of the present invention include, but are not limited to, silica-alumina, silica-titania, silica-zirconia, zeolites, many clay minerals, alumina-titania, alumina-zirconia, zinc-aluminate and the like.

In one aspect of this invention, the solid oxide material is chemically-treated by contacting it with at least one electron-withdrawing component, typically an electron-withdrawing anion source. Further, the solid oxide material is optionally chemically-treated with a metal ion, then calcining to form a metal-containing or metal impregnated chemically treated solid oxide. Alternatively, a solid oxide material and an electron-withdrawing anion source are contacted and calcined simultaneously. The method by which the oxide is contacted with an electron-withdrawing component, typically a salt or an acid of an electron-withdrawing anion, includes, but is not limited to, gelling, co-gelling, impregnation of one compound onto another, and the like. Typically, following any contacting method, the contacted mixture of oxide compound, electron-withdrawing anion, and optionally the metal ion is calcined.

The electron-withdrawing component used to treat the oxide is any component that increases the Lewis or Brønsted acidity of the solid oxide upon treatment. In one aspect, the electron-withdrawing component is an electron-withdrawing anion derived from a salt, an acid, or other compound such as a volatile organic compound that may serve as a source or precursor for that anion. Examples of electron-withdrawing anions include, but are not limited to, sulfate, bisulfate, fluoride, chloride, bromide, iodide, fluorosulfate, fluoroborate, phosphate, fluorophosphate, trifluoroacetate, triflate, fluorozeonate, fluorotitanate, trifluoroacetate, triflate, and the like, including

mixtures and combinations thereof. In addition, other ionic or non-ionic compounds that serve as sources for these electron-withdrawing anions may also be employed in the present invention.

When the electron-withdrawing component comprises a salt of an electron-withdrawing anion, the counterion or cation of that salt may be selected from any cation that allows the salt to revert or decompose back to the acid during calcining. Factors that dictate the suitability of the particular salt to serve as a source for the electron-withdrawing anion include, but are not limited to, the solubility of the salt in the desired solvent, the lack of adverse reactivity of the cation, ion-pairing effects between the cation and anion, hygroscopic properties imparted to the salt by the cation, and the like, and thermal stability of the anion. Examples of suitable cations in the salt of the electron-withdrawing anion include, but are not limited to, ammonium, trialkyl ammonium, tetraalkyl ammonium, tetraalkyl phosphonium, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$, and the like.

Further, combinations of one or more different electron withdrawing anions, in varying proportions, can be used to tailor the specific acidity of the activator support to the desired level. Combinations of electron withdrawing components may be contacted with the oxide material simultaneously or individually, and any order that affords the desired chemically-treated solid oxide acidity. For example, one aspect of this invention is employing two or more electron withdrawing anion source compounds in two or more separate contacting steps. Thus, one example of such a process by which a chemically-treated solid oxide is prepared is as follows: a selected solid oxide compound, or combination of oxide compounds, is contacted with a first electron-withdrawing anion source compound to form a first mixture, this first mixture is then calcined, the calcined first mixture is then contacted with a second electron-withdrawing anion source compound to form a second mixture, followed by calcining said second mixture to form a treated solid oxide compound. In such a process, the first and second electron-withdrawing anion source compounds are typically different compounds, although they may be the same compound.

In one aspect of the invention, the solid oxide activator support (chemically-treated solid oxide) may be produced by a process comprising:

- 1) contacting a solid oxide compound with at least one electron-withdrawing anion source compound to form a first mixture; and
- 2) calcining the first mixture to form the solid oxide activator-support.

In another aspect of this invention, the solid oxide activator-support
5 (chemically-treated solid oxide) is produced by a process comprising:

- 1) contacting at least one solid oxide compound with a first electron-withdrawing anion source compound to form a first mixture;
- 2) calcining the first mixture to produce a calcined first mixture;
- 3) contacting the calcined first mixture with a second electron-withdrawing
10 anion source compound to form a second mixture; and
- 4) calcining the second mixture to form the solid oxide activator-support.

Thus, the solid oxide activator-support is sometimes referred to simply as a treated solid oxide compound.

Another aspect of this invention is producing or forming the chemically-
15 treated solid oxide by contacting at least one solid oxide with at least one electron-withdrawing anion source compound, wherein the at least one solid oxide compound is calcined before, during or after contacting the electron-withdrawing anion source, and wherein, optionally, there is a substantial absence of aluminosilicates, organoborates, and/or ionizing ionic compounds.

20 In one aspect of this invention, once the solid oxide has been treated and dried, it may be subsequently calcined. Calcining of the treated solid oxide is generally conducted in an ambient atmosphere, typically in a dry ambient atmosphere, at a temperature from about 200°C to about 900°C, and for a time of about 1 minute to about 100 hours. In another aspect, calcining is conducted at a temperature from
25 about 300°C to about 800°C and in another aspect, calcining is conducted at a temperature from about 400°C to about 700°C. In yet another aspect, calcining is conducted from about 1 hour to about 50 hours, and in another aspect calcining is conducted, from about 3 hours to about 20 hours. In still another aspect, calcining may be carried out from about 1 to about 10 hours at a temperature from about 350°C
30 to about 550°C.

34

Further, any type of suitable ambient can be used during calcining. Generally, calcining is conducted in an oxidizing atmosphere, such as air. Alternatively, an inert atmosphere, such as nitrogen or argon, or a reducing atmosphere such as hydrogen or carbon monoxide, maybe used.

5 In another aspect of the present invention, the solid oxide component used to prepare the chemically-treated solid oxide has a pore volume greater than about 0.1 cc/g. In another aspect, the solid oxide component has a pore volume greater than about 0.5 cc/g, and in yet another aspect, greater than about 1.0 cc/g. In still another aspect, the solid oxide component has a surface area from about 100 to about 1000
10 m^2/g . In another aspect, solid oxide component has a surface area from about 200 to about 800 m^2/g , and in still another aspect, from about 250 to about 600 m^2/g .

The solid oxide material may be treated with a source of halide ion or sulfate ion, or a combination of anions, and optionally treated with a metal ion, then calcined to provide the chemically-treated solid oxide in the form of a particulate solid. In one
15 aspect, the solid oxide material is treated with a source of sulfate, termed a sulfating agent, a source of chloride ion, termed a chloriding agent, a source of fluoride ion, termed a fluoriding agent, or a combination thereof, and calcined to provide the solid oxide activator. In another aspect, useful acidic activator-supports include, but are not limited to: bromided alumina; chlorided alumina; fluorided alumina; sulfated
20 alumina; bromided silica-alumina; chlorided silica-alumina; fluorided silica-alumina; sulfated silica-alumina; bromided silica-zirconia; chlorided silica-zirconia; fluorided silica-zirconia; sulfated silica-zirconia; a pillared clay such as a pillared montmorillonite, optionally treated with fluoride, chloride, or sulfate; phosphated alumina, or other aluminophosphates, optionally treated with sulfate, fluoride, or
25 chloride; or any combination thereof. Further, any of the activator supports may optionally be treated with a metal ion.

In one aspect of this invention, the chemically-treated solid oxide comprises a fluorided solid oxide in the form of a particulate solid, thus a source of fluoride ion is added to the oxide by treatment with a fluoriding agent. In still another aspect,
30 fluoride ion may be added to the oxide by forming a slurry of the oxide in a suitable solvent such as alcohol or water, including, but are not limited to, the one to three

35

carbon alcohols because of their volatility and low surface tension. Examples of fluoriding agents that can be used in this invention include, but are not limited to, hydrofluoric acid (HF), ammonium fluoride (NH_4F), ammonium bifluoride (NH_4HF_2), ammonium tetrafluoroborate (NH_4BF_4), ammonium silicofluoride (hexafluorosilicate) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), ammonium hexafluorophosphate ($(\text{NH}_4)_6\text{PF}_6$), analogs thereof, and combinations thereof. For example, ammonium bifluoride NH_4HF_2 may be used as the fluoriding agent, due to its ease of use and ready availability.

In another aspect of the present invention, the solid oxide can be treated with a fluoriding agent during the calcining step. Any fluoriding agent capable of thoroughly contacting the solid oxide during the calcining step can be used. For example, in addition to those fluoriding agents described previously, volatile organic fluoriding agents may be used. Examples of volatile organic fluoriding agents useful in this aspect of the invention include, but are not limited to, freons, perfluorohexane, perfluorobenzene, fluoromethane, trifluoroethanol, and combinations thereof. Gaseous hydrogen fluoride or fluorine itself can also be used when the solid oxide is fluorided during calcining. One convenient method of contacting the solid oxide with the fluoriding agent is to vaporize a fluoriding agent into a gas stream used to fluidize the solid oxide during calcination.

Similarly, in another aspect of this invention, the chemically-treated solid oxide can comprise a chlorided solid oxide in the form of a particulate solid, thus a source of chloride ion is added to the oxide by treatment with a chloriding agent. The chloride ion may be added to the oxide by forming a slurry of the oxide in a suitable solvent. In another aspect of the present invention, the solid oxide can be treated with a chloriding agent during the calcining step. Any chloriding agent capable of serving as a source of chloride and thoroughly contacting the oxide during the calcining step can be used. For example, volatile organic chloriding agents may be used. Examples of volatile organic chloriding agents useful in this aspect of the invention include, but are not limited to, certain freons, perchlorobenzene, chloromethane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, trichloroethanol, or any combination thereof. Gaseous hydrogen chloride or chlorine itself can also be used with the solid oxide during calcining. One convenient method of contacting the oxide with the chloriding

agent is to vaporize a chloriding agent into a gas stream used to fluidize the solid oxide during calcination.

In one aspect, the amount of fluoride or chloride ion present before calcining the solid oxide is generally from about 2 to about 50% by weight, where the weight
5 percents are based on the weight of the solid oxide, for example silica-alumina, before calcining. In another aspect, the amount of fluoride or chloride ion present before calcining the solid oxide is from about 3 to about 25% by weight, and in another aspect, from about 4 to about 20% by weight. Once impregnated with halide, the
10 halided oxide may be dried by any method known in the art including, but not limited to, suction filtration followed by evaporation, drying under vacuum, spray drying, and the like, although it is also possible to initiate the calcining step immediately without drying the impregnated solid oxide.

The silica-alumina used to prepare the treated silica alumina can have an alumina content from about 5 to about 95%. In one aspect, the alumina content of the
15 silica-alumina may be from about 8 to about 50%, and in another aspect, the alumina content of the silica-alumina may be from about 10% to about 30% alumina by weight. In yet another aspect, the solid oxide component can comprise alumina without silica and in another aspect, the solid oxide component can comprise silica without alumina. Silica-titania, as used in the present invention, can have a titanium
20 content from about 1% to about 20%, and in another aspect, the titanium content can be from about 2% to about 10% titanium by weight. In yet another aspect, the solid oxide component can comprise titania without silica and in another aspect, the solid oxide component can comprise silica without titania. Silica-zirconia, as used in the
25 present invention, can have a zirconium content from about 2% to about 35%, and in another aspect, the zirconium content can be from about 4% to about 20%. In yet another aspect, the solid oxide component can comprise zirconia without silica and in another aspect, the solid oxide component can comprise silica without zirconia.

The sulfated solid oxide comprises sulfate and a solid oxide component such as alumina or silica-alumina, in the form of a particulate solid. Optionally, the
30 sulfated oxide is further treated with a metal ion such that the calcined sulfated oxide comprises a metal. In one aspect, the sulfated solid oxide comprises sulfate and

alumina. In one aspect of this invention, the sulfated alumina is formed by a process wherein the alumina is treated with a sulfate source, for example selected from, but not limited to, sulfuric acid or a sulfate salt such as ammonium sulfate. This process may be performed by forming a slurry of the alumina in a suitable solvent such as
5 alcohol or water, in which the desired concentration of the sulfating agent has been added. Suitable organic solvents include, but are not limited to, the one to three carbon alcohols because of their volatility and low surface tension.

The amount of sulfate ion present before calcining is generally from about 0.5 parts by weight to about 100 parts by weight sulfate ion to about 100 parts by weight
10 solid oxide. In another aspect, the amount of sulfate ion present before calcining is generally from about 1 part by weight to about 50 parts by weight sulfate ion to about 100 parts by weight solid oxide, and in still another aspect, from about 5 parts by weight to about 30 parts by weight sulfate ion to about 100 parts by weight solid oxide. These weight ratios are based on the weight of the solid oxide before calcining.
15 Once impregnated with sulfate, the sulfated oxide may be dried by any method known in the art including, but not limited to, suction filtration followed by evaporation, drying under vacuum, spray drying, and the like, although it is also possible to initiate the calcining step immediately.

In addition to being treated with an electron-withdrawing component such as
20 halide or sulfate ion, the solid inorganic oxide of this invention may optionally be treated with a metal source, including metal salts or metal-containing compounds. These compounds may be added to or impregnated onto the solid oxide in solution form, and subsequently converted into the supported metal upon calcining. Accordingly, the solid inorganic oxide can further comprise a metal selected from
25 zinc, titanium, nickel, vanadium, silver, copper, gallium, tin, tungsten, molybdenum, or any combination thereof. For example, zinc may be used to impregnate the solid oxide because it provides good catalyst activity and low cost. The solid oxide may be treated with metal salts or metal-containing compounds before, after, or at the same time that the solid oxide is treated with the electron withdrawing anion.

30 Further, any method of impregnating the solid oxide material with a metal may be used. The method by which the oxide is contacted with a metal source, typically a

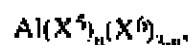
salt or metal-containing compound, includes, but is not limited to, gelling, co-gelling, impregnation of one compound onto another, and the like. Following any contacting method, the contacted mixture of oxide compound, electron-withdrawing anion, and the metal ion is typically calcined. Alternatively, a solid oxide material, an electron-withdrawing anion source, and the metal salt or metal-containing compound are contacted and calcined simultaneously.

Various processes to prepare solid oxide activator-supports that can be employed in this invention have been reported. For example, U.S. Patent Nos. 4,364,842, 4,364,854, 4,361,855, 4,397,765, 4,900,704, 4,444,962, 4,444,964, 10 4,444,965, 4,444,966, 4,504,638, 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, and 6,548,441, describe such methods, each of which is incorporated by reference herein, in its entirety.

The metallocene compound, the organochromium compound, or a combination thereof, may be precontacted with an olefin monomer and an organoaluminum compound for a first period of time prior to contacting this mixture with the chemically-treated solid oxide. Once the precontacted mixture of the metallocene compound, the organochromium compound, olefin monomer, and organoaluminum compound is contacted with the chemically-treated solid oxide, the composition further comprising the chemically-treated solid oxide is termed the "postcontacted" mixture. The postcontacted mixture may be allowed to remain in further contact for a second period of time prior to being charged into the reactor in which the polymerization process will be carried out.

25 *The Organoaluminum Compound*

Organoaluminum compounds that can be used in this invention include, but are not limited to, compounds with the formula:



wherein (X^a) is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X^b) is 30 selected from alkoxide or aryloxy, any one of which having from 1 to about 20 carbon atoms, halide, or hydride; and n is a number from 1 to 3, inclusive. In one

aspect, (X⁵) is an alkyl having from 1 to about 10 carbon atoms. Examples of (X⁵) moieties include, but are not limited to, ethyl, propyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, hexyl, and the like. In another aspect, (X⁶) may be independently selected from fluoro or chloro. In yet another aspect, (X⁶) may be chloro.

- 5 In the formula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n is a number from 1 to 3 inclusive, and typically, n is 3. The value of n is not restricted to be an integer, therefore this formula includes sesquihalide compounds or other organoaluminum cluster compounds.

Generally, examples of organoaluminum compounds that can be used in this invention include, but are not limited to, trialkylaluminum compounds, dialkylaluminum halide compounds, dialkylaluminum alkoxide compounds, dialkylaluminum hydride compounds, and combinations thereof. Specific examples of organoaluminum compounds that are useful in this invention include, but are not limited to: trimethylaluminum (TMA); triethylaluminum (TEA); tripropylaluminum; diethylaluminum ethoxide; tributylaluminum; diisobutylaluminum hydride; triisobutylaluminum; and diethylaluminum chloride.

In one aspect, the present invention comprises precontacting the metallocene compound, the organochromium compound, or a combination thereof with at least one organoaluminum compound and an olefin monomer to form a precontacted mixture, prior to contacting this precontacted mixture with the solid oxide activator-support to form the active catalyst. When the catalyst composition is prepared in this manner, typically, though not necessarily, a portion of the organoaluminum compound is added to the precontacted mixture and another portion of the organoaluminum compound is added to the postcontacted mixture prepared when the precontacted mixture is contacted with the solid oxide activator. However, all the organoaluminum compound may be used to prepare the catalyst in either the precontacting or postcontacting step. Alternatively, all the catalyst components may be contacted in a single step.

Further, more than one organoaluminum compound may be used, in either the precontacting or the postcontacting step. When an organoaluminum compound is added in multiple steps, the amounts of organoaluminum compound disclosed herein

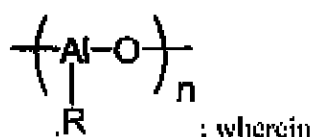
include the total amount of organoaluminum compound used in both the precontacted and postcontacted mixtures, and any additional organoaluminum compound added to the polymerization reactor. Therefore, total amounts of organoaluminum compounds are disclosed, regardless of whether a single organoaluminum compound is used, or
 5 more than one organoaluminum compound. In another aspect, triethylaluminum (TEA) or triisobutylaluminum are typical organoaluminum compounds used in this invention.

Optional Cocatalysts

10 The Optional Aluminoxane Cocatalyst

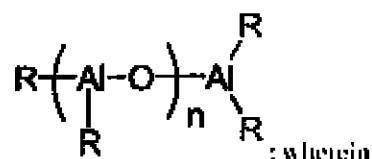
One aspect of the invention encompasses a catalyst composition comprising at least one metallocene compound, at least one organozirconium compound, at least one chemically-treated solid oxide, at least one organoaluminum compound, and, optionally, an aluminoxane cocatalyst. Aluminoxanes are also referred to as
 15 poly(hydrocarbyl aluminum oxides) or organoaluminoxanes. The other catalyst components are typically contacted with the aluminoxane in a saturated hydrocarbon compound solvent, though any solvent which is substantially inert to the reactants, intermediates, and products of the activation step can be used. The catalyst composition formed in this manner may be collected by methods known to those of
 20 skill in the art, including but not limited to filtration, or the catalyst composition may be introduced into the polymerization reactor without being isolated.

The aluminoxane compound of this invention is an oligomeric aluminum compound, wherein the aluminoxane compound can comprise linear structures, cyclic, or cage structures, or typically mixtures of all three. Cyclic aluminoxane compounds
 25 having the formula:



R is a linear or branched alkyl having from 1 to 10 carbon atoms, and n is an integer from 3 to about 10 are encompassed by this invention. The $(\text{AlRO})_n$ moiety shown

here also constitutes the repeating unit in a linear aluminoxane. Thus, linear aluminoxanes having the formula:



R is a linear or branched alkyl having from 1 to 10 carbon atoms, and n is an integer from 1 to about 50, are also encompassed by this invention.

Further, aluminoxanes may also have cage structures of the formula $\text{R}^1 \text{Al}_m \text{O}_n \text{R}^b$, wherein m is 3 or 4 and a is $\text{Al}(\text{R}^1)_3 - \text{O}(\text{R}^2)_2 - \text{Al}(\text{R}^1)_3$, wherein $\text{Al}(\text{R}^1)_3$ is the number of three coordinate aluminum atoms, $\text{O}(\text{R}^2)_2$ is the number of two coordinate oxygen atoms, $\text{O}(\text{R}^3)_4$ is the number of 4 coordinate oxygen atoms. R^1 represents a terminal alkyl group, and R^b represents a bridging alkyl group; wherein R is a linear or branched alkyl having from 1 to 10 carbon atoms.

Thus, aluminoxanes that can serve as optional cocatalysts in this invention are generally represented by formulas such as $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$, $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n \text{AlR}_2$, and the like, wherein the R group is typically a linear or branched C_1 - C_6 alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, or hexyl wherein n typically represents an integer from 1 to about 50. For example, the aluminoxane compounds of this invention include, but are not limited to, methylaluminoxane, ethylaluminoxane, n-propylaluminoxane, isopropylaluminoxane, n-butylaluminoxane, t-butylaluminoxane, sec-butylaluminoxane, iso-butylaluminoxane, 1-pentylaluminoxane, 2-pentylaluminoxane, 3-pentylaluminoxane, iso-pentylaluminoxane, neopentylaluminoxane, or any combination thereof.

While organoaluminoxanes with different types of R groups are encompassed by the present invention, methyl aluminoxane (MAO), ethyl aluminoxane, or isobutyl aluminoxane are typical optional cocatalysts used in the catalyst compositions of this invention. These aluminoxanes are prepared from trimethylaluminum, triethylaluminum, or triisobutylaluminum, respectively, and are sometimes referred to as poly(methyl aluminum oxide), poly(ethyl aluminum oxide), and poly(isobutyl aluminum oxide), respectively. It is also within the scope of the invention to use an

aluminoxane in combination with a trialkylaluminum, such as disclosed in U.S. Patent No. 4,794,096, which is herein incorporated by reference in its entirety.

The present invention contemplates many values of n in the aluminoxane formulas $(R-Al-O)_n$ and $R(R-Al-O)_nAlR_3$, and preferably n is at least about 3.

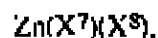
5 However, depending upon how the organoaluminoxane is prepared, stored, and used, the value of n may be variable within a single sample of aluminoxane, and such a combination of organoaluminoxanes are comprised in the methods and compositions of the present invention.

10 In preparing the catalyst composition of this invention comprising an optional aluminoxane, the molar ratio of the aluminum in the aluminoxane to the metallocene in the composition is usually from about 1:10 to about 100,000:1. In one aspect, the molar ratio of the aluminum in the aluminoxane to the metallocene in the composition is usually from about 5:1 to about 15,000:1. The amount of optional aluminoxane added to a polymerization zone is an amount within a range of about 0.01 mg/L to
15 about 1000 mg/L, from about 0.1 mg/L to about 100 mg/L, or from about 1 mg/L to about 50 mg/L.

Organoaluminoxanes can be prepared by various procedures which are well known in the art. Examples of organoaluminoxane preparations are disclosed in U.S. Patent Nos. 3,242,099 and 4,808,561, each of which is incorporated by reference
20 herein, in its entirety. One example of how an aluminoxane may be prepared is as follows. Water which is dissolved in an inert organic solvent may be reacted with an aluminum alkyl compound such as AlR_3 to form the desired organoaluminoxane compound. While not intending to be bound by this statement, it is believed that this synthetic method can afford a mixture of both linear and cyclic $(R-Al-O)_n$
25 aluminoxane species, both of which are encompassed by this invention. Alternatively, organoaluminoxanes may be prepared by reacting an aluminum alkyl compound such as AlR_3 with a hydrated salt, such as hydrated copper sulfate, in an inert organic solvent.

The Optional Organozinc Cocatalysts

One aspect of the invention encompasses a catalyst composition comprising at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically treated solid oxide, at least one organoaluminum compound, and, optionally, an organozinc cocatalyst. The organozinc cocatalyst employed in the present invention is selected from a compound with the following formula:



wherein (X^7) is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X^8) is selected from a hydrocarbyl, an alkoxide or an aryloxy having from 1 to about 20 carbon atoms, halide, or hydride. For example, the optional organozinc cocatalysts include, but are not limited to, dimethylzinc, diethylzinc, dipropylzinc, dibutylzinc, dinoctylzinc, di(trimethylsilylmethyl)zinc, and the like, including any combinations thereof.

The Optional Organoboron Cocatalyst

One aspect of the invention encompasses a catalyst composition comprising at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, at least one organoaluminum compound, and, optionally, an organoboron cocatalyst.

The organoboron compound comprises neutral boron compounds, borate salts, or combinations thereof. For example, the organoboron compounds of this invention can comprise a fluoroorgano boron compound, a fluoroorgano borate compound, or a combination thereof. Any fluoroorgano boron or fluoroorgano borate compound known in the art can be utilized. The term fluoroorgano boron compounds has its usual meaning to refer to neutral compounds of the form BY_3 . The term fluoroorgano borate compound also has its usual meaning to refer to the monoanionic salts of a fluoroorgano boron compound of the form $[\text{cation}]^+[\text{BY}_4]^-$, where Y represents a fluorinated organic group. For convenience, fluoroorgano boron and fluoroorgano borate compounds are typically referred to collectively by organoboron compounds, or by either name as the context requires.

Examples of fluoroorgano borate compounds that can be used as cocatalysts in the present invention include, but are not limited to, fluorinated aryl borates such as, *N,N*-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, *N,N*-dimethylanilinium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, triphenylcarbenium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, and the like, including mixtures thereof. Examples of fluoroorgano boron compounds that can be used as cocatalysts in the present invention include, but are not limited to, tris(pentafluorophenyl)boron, tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]boron, and the like, including mixtures thereof.

Although not intending to be bound by the following theory, these examples of fluoroorgano borate and fluoroorgano boron compounds, and related compounds, are thought to form "weakly-coordinating" anions when combined with organometal compounds, as disclosed in U.S. Patent 5,919,983, which is incorporated herein by reference in its entirety.

Generally, any amount of organoboron compound can be utilized in this invention. In one aspect, the molar ratio of the organoboron compound to the metallocene compound in the composition is from about 0.1:1 to about 10:1. Typically, the amount of the fluoroorgano boron or fluoroorgano borate compound used as a cocatalyst for the metallocene is in a range of from about 0.5 mole to about 10 moles of boron compound per mole of metallocene compound. In another aspect of the present invention, the amount of fluoroorgano boron or fluoroorgano borate compound used as a cocatalyst for the metallocene is in a range of from about 0.8 mole to about 5 moles of boron compound per mole of metallocene compound.

25 The Optional Ionizing Ionic Compound Cocatalyst

One aspect of the invention encompasses a catalyst composition comprising at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, at least one organoaluminum compound, and, optionally, an ionizing ionic compound cocatalyst. Examples of ionizing ionic compound are disclosed in U.S. Patent Numbers 5,576,259 and 5,807,938, each of which is incorporated herein by reference, in its entirety.

An *ionizing ionic compound* is an ionic compound which can function to enhance the activity of the catalyst composition. While not bound by theory, it is believed that the ionizing ionic compound may be capable of reacting with the first, second, or both metallocene compounds and converting the metallocenes into cationic metallocene compounds. Again, while not intending to be bound by theory, it is believed that the ionizing ionic compound may function as an ionizing compound by completely or partially extracting an anionic ligand, possibly a non- η^5 -alkadienyl ligand such as (X^3) or (X^4) from the metallocene. However, the ionizing ionic compound is an activator regardless of whether it ionizes the metallocene, abstracts an (X^3) or (X^4) ligand in a fashion as to form an ion pair, weakens the metal-(X^3) or metal-(X^4) bond in the metallocenes, simply coordinates to an (X^3) or (X^4) ligand, or any other mechanisms by which activation may occur.

Further, it is not necessary that the ionizing ionic compound activate the metallocene only. The activation function of the ionizing ionic compound is evident in the enhanced activity of catalyst composition as a whole, as compared to a catalyst composition that does not comprise any ionizing ionic compound.

Examples of ionizing ionic compounds include, but are not limited to, the following compounds: tri(n-butyl)ammonium tetrakis(p-tolyl)borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(m-tolyl)borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(2,4-dimethyl)borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(p-tolyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(m-tolyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis(p-tolyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis(m-tolyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tropylium tetrakis(p-tolyl)borate, tropylium tetrakis(m-tolyl)borate, tropylium

- tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, tropylium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, tropylium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate, tropylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, lithium tetrakis(phenyl)borate, lithium tetrakis(p-tolyl)borate, lithium tetrakis(m-tolyl)borate,
- 5 lithium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, lithium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, lithium tetrafluoroborate, sodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, sodium tetrakis(phenyl)borate, sodium tetrakis(p-tolyl)borate, sodium tetrakis(m-tolyl)borate, sodium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, sodium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, sodium tetrafluoroborate, potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, potassium tetrakis(phenyl)borate, potassium tetrakis(p-tolyl)borate, potassium tetrakis(m-tolyl)borate, potassium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)borate, potassium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)borate, potassium tetrafluoroborate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(p-tolyl)aluminate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(m-tolyl)aluminate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate,
- 15 tri(n-butyl)ammonium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(p-tolyl)aluminate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(m-tolyl)aluminate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate,
- 20 triphenylcarbenium tetrakis(p-tolyl)aluminate, triphenylcarbenium tetrakis(m-tolyl)aluminate, triphenylcarbenium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate, triphenylcarbenium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, tropylium tetrakis(p-tolyl)aluminate, tropylium tetrakis(m-tolyl)aluminate, tropylium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate, tropylium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, tropylium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, lithium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, lithium tetrakis(phenyl)aluminate, lithium tetrakis(p-tolyl)aluminate, lithium tetrakis(m-tolyl)aluminate, lithium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate, lithium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, lithium tetrafluoroaluminate, sodium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, sodium tetrakis(phenyl)aluminate, sodium tetrakis(p-tolyl)aluminate, sodium tetrakis(m-tolyl)aluminate, sodium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)
- 30

47

aluminate, sodium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, sodium tetrafluoroaluminate, potassium tetrakis(pentafluorophenyl)aluminate, potassium tetrakis(phenyl)aluminate, potassium tetrakis(p-tolyl)aluminate, potassium tetrakis(m-tolyl)aluminate, potassium tetrakis(2,4-dimethylphenyl)aluminate, potassium tetrakis(3,5-dimethylphenyl)aluminate, potassium tetrafluoroaluminate, or any combination thereof. However, the ionizing ionic compound is not limited thereto in the present invention.

The Olefin Monomer

Unsaturated reactants that are useful in the polymerization processes with catalyst compositions and processes of this invention typically include olefin compounds having from about 2 to about 30 carbon atoms per molecule and having at least one olefinic double bond. This invention encompasses homopolymerization processes using a single olefin such as ethylene or propylene, as well as copolymerization reactions with at least one different olefinic compound. In one aspect of a copolymerization reaction of ethylene, copolymers of ethylene comprise a major amount of ethylene (>50 mole percent) and a minor amount of comonomer (<50 mole percent), though this is not a requirement. The comonomers that can be copolymerized with ethylene can have from three to about 20 carbon atoms in their molecular chain.

Acyclic, cyclic, polycyclic, terminal (α), internal, linear, branched, substituted, unsubstituted, functionalized, and non-functionalized olefins may be employed in this invention. For example, typical unsaturated compounds that may be polymerized with the catalysts of this invention include, but are not limited to, propylene, 1-butene, 2-butene, 3-methyl 1-butene, isobutylene, 1-pentene, 2-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl 1-pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, 3-ethyl hexene, 1-heptene, 2-heptene, 3-heptene, the four normal octenes, the four normal nonenes, the five normal decenes, and mixtures of any two or more thereof. Cyclic and bicyclic olefins, including but not limited to, cyclopentene, cyclohexene, norbornylene, norbornadiene, and the like, may also be polymerized as described above.

9/10

When a copolymer is desired, the monomer ethylene may be copolymerized with a comonomer. Examples of the comonomer include, but are not limited to, propylene, 1-butene, 2-butene, 3-methyl-1-butene, isobutylene, 1-pentene, 2-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-heptene, 2-heptene, 3-heptene, the four normal octenes, the four normal nonenes, or the five normal decenes. In another aspect, the comonomer may be selected from 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, or styrene.

The amount of comonomer introduced into a reaction zone to produce the copolymer is generally from about 0.01 to about 10 weight percent comonomer based on the total weight of the monomer and comonomer. In another aspect, the amount of comonomer introduced into a reactor zone is from about 0.01 to about 5 weight percent comonomer, and in still another aspect, from about 0.1 to about 4 weight percent comonomer based on the total weight of the monomer and comonomer. Alternatively, an amount sufficient to give the above described concentrations by weight, in the copolymer produced can be used.

While not intending to be bound by this theory, in the event that branched, substituted, or functionalized olefins are used as reactants, it is believed that steric hindrance may impede and/or slow the polymerization process. Thus, branched and/or cyclic portion(s) of the olefin removed somewhat from the carbon-carbon double bond would not be expected to hinder the reaction in the way that the same olefin substituents situated more proximate to the carbon-carbon double bond might. In one aspect, at least one reactant for the catalyst compositions of this invention is ethylene, so the polymerizations are either homopolymerizations or copolymerizations with a different acyclic, cyclic, terminal, internal, linear, branched, substituted, or unsubstituted olefin. In addition, the catalyst compositions of this invention may be used in polymerization of diolefin compounds, including but not limited to, 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-pentadiene, and 1,5-hexadiene.

Preparation of the Catalyst Composition

This invention encompasses a catalyst composition comprising the contact product of a metallocene compound, an organochloronium compound, at least one

chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound. In another aspect, this invention encompasses methods of making the catalyst composition encompassing contacting a metallocene compound, an organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one
5 organoaluminum compound, in any order. In this aspect, an active catalyst composition is obtained when the catalyst components are contacted in any sequence or order.

In another aspect of this invention, the metallocene compound, the organochromium compound, or both can optionally be precontacted with an olefinic
10 monomer, not necessarily the olefin monomer to be polymerized, and an organoaluminum cocatalyst for a first period of time prior to contacting this precontacted mixture with the chemically-treated solid oxide. In one aspect, the first period of time for contact, the precontact time, between the metallocene compound or compounds, the olefinic monomer, and the organoaluminum compound typically
15 range from about 0.1 hours to about 24 hours, and from about 0.1 to about 1 hour. Precontact times from about 10 minutes to about 30 minutes are also typical.

In yet another aspect of this invention, once the precontacted mixture of the metallocene compound, organochromium compound, olefin monomer, and organoaluminum cocatalyst is contacted with the chemically treated solid oxide, this
20 composition (further comprising the chemically treated solid oxide) is termed the postcontacted mixture. The postcontacted mixture may optionally be allowed to remain in contact for a second period of time, the postcontact time, prior to initiating the polymerization process. In one aspect, postcontact times between the precontacted mixture and the chemically treated solid oxide may range in time from about 0.1 hour
25 to about 24 hours. In another aspect, for example, postcontact times from about 0.1 hour to about 1 hour are typical.

In one aspect, the metallocene compound, organochromium compound, and treated solid oxide are contacted together, for about 1 minute to about 24 hours, at
30 temperatures from about 10°C to about 200°C to form a precontacted mixture. This mixture is then contacted with the organoaluminum compound to form a postcontacted mixture.

The precontacting, the postcontacting step, or both may increase the productivity of the catalyst as compared to the same catalyst composition that is prepared without precontacting or postcontacting. However, neither a precontacting step nor a postcontacting step are required for this invention.

- 5 The postcontacted mixture may be heated at a temperature and for a duration sufficient to allow adsorption, impregnation, or interaction of precontacted mixture and the chemically treated solid oxide, such that a portion of the components of the precontacted mixture is immobilized, adsorbed, or deposited thereon. For example, the postcontacted mixture may be heated from between about 10°C to about 200°C.
- 10 Temperatures between about 20°C to about 95°C are typical if the mixture is heated at all.

In one aspect, the chemically-treated solid oxide is calcined at a temperature from about 200°C to about 900°C, and for a time of about 1 minute to about 100 hours. The calcined chemically-treated solid oxide is then contacted with at least one

15 metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one organoaluminum, and at least one olefin monomer to form a postcontacted mixture.

The molar ratio of the metallocene compound to the organochromium compound may be from about 100:1 to about 1:100. In another aspect the molar ratio of the metallocene compound to the organochromium compound may be from about

20 10:1 to about 1:10, or from about 5:1 to about 1:5.

The molar ratio of the metallocene compound to the organoaluminum compound may be from about 1:100 to about 1:1. In another aspect, the molar ratio of the metallocene compound to the organoaluminum compound may be from about 1:100 to about 1:5, and in another aspect, from about 1:50 to about 1:10. These molar

25 ratios reflect the ratio of the total amount of metallocene compound to the total amount of organoaluminum compound in both the precontacted mixture and the postcontacted mixture combined.

When a precontacting step is used, generally, the molar ratio of olefin monomer to metallocene compound combined in the precontacted mixture may be

30 from about 1:1 to about 1:1000, or from about 1:10 to about 1:100.

In a further aspect of this invention, the weight ratio of the metallocene compound to the chemically treated solid oxide may be from about 10:1 to about 0.0001:1. In yet another aspect of this invention, the weight ratio of the metallocene compound to the chemically treated solid oxide can be from about 1:1 to about 0.001:1, and in another aspect, from about 0.1:1 to about 0.001:1.

The weight ratio of the chemically treated solid oxide to the organoaluminum compound may range from about 1:10 to about 100:1. In another aspect, the weight ratio of the chemically treated solid oxide to the organoaluminum compound may be from about 1:1 to about 100:1, and in yet another aspect, from about 1:1 to about 10:1.

The amount of organoaluminum ranges from about 0.01 ppm to about 1000 ppm by weight based on the weight of the diluent. In another aspect, the organoaluminum ranges from about 0.1 ppm to about 500 ppm by weight based on the weight of the diluent, or from about 1 ppm to about 150 ppm. The ratio of the chemically treated solid oxide to the diluent will be from about 1:1,000,000 to 1:1000.

The amount of metallocene compound ranges from 0.001 ppm to about 100 ppm by weight based on the weight of the diluent, or from about 0.1 ppm to 50 ppm, or, in another aspect, from 0.1 ppm to 10 ppm.

Aluminoxanes are not required to form the catalyst composition disclosed herein, a feature that allows lower polymer production costs. Accordingly, the present invention can use AlR_3 -type organoaluminum compounds and a chemically treated solid oxide in the absence of aluminoxanes. While not intending to be bound by theory, it is believed that the organoaluminum compounds likely do not activate the metallocene catalyst in the same manner as an organoaluminoxane.

Additionally, no expensive borate compounds or $MgCl_2$ are required to form the catalyst composition of this invention, although aluminoxanes, organoboron compounds, ionizing ionic compounds, organozinc compounds, $MgCl_2$, or any combination thereof can optionally be used in the catalyst composition of this invention. Further, in one aspect, cocatalysis such as aluminoxanes, organoboron compounds, ionizing ionic compounds, organozinc compounds, or any combination thereof may be used as cocatalysts with the metallocene compound, either in the

presence or in the absence of the chemically treated solid oxide, and either in the presence or in the absence of the organoaluminum compounds.

The catalytic activity of the catalyst composition of this invention is typically greater than or equal to about 100 grams polyethylene per gram of chemically-treated solid oxide per hour (abbreviated gP/(gCTSO-hr)). In another aspect, the catalyst composition of this invention may be characterized by an activity of greater than or equal to about 200 gP/(gCTSO-hr), and in another aspect, an activity of greater than or equal to about 300 gP/(gCTSO-hr). This activity is measured under slurry polymerization conditions, using isobutane as the diluent, and with a polymerization temperature of about 90 °C, and an ethylene pressure of about 550 psig. The reactor should have substantially no indication of any wall scale, coating or other forms of fouling upon making these measurements.

Utility of the Catalyst Composition in Polymerization Processes

Polymerizations using the catalysts of this invention can be carried out in any manner known in the art. Such processes that can polymerize monomers into polymers include, but are not limited to slurry polymerizations, gas phase polymerizations, solution polymerizations, and multi-reactor combinations thereof. Thus, any polymerization zone known in the art to produce olefin-containing polymers can be utilized. For example, a stirred reactor can be utilized for a batch process, or the reaction can be carried out continuously in a loop reactor or in a continuous stirred reactor. Typically, the polymerizations disclosed herein are carried out using a slurry polymerization process in a loop reaction zone. Suitable diluents used in slurry polymerization are well known in the art and include hydrocarbons which are liquid under reaction conditions. The term "diluent" as used in this disclosure does not necessarily mean an inert material, as this term is meant to include compounds and compositions that may contribute to polymerization process. Examples of hydrocarbons that can be used as diluents include, but are not limited to, cyclohexane, isobutane, n-butane, propane, n-pentane, isopentane, neopentane, and n-hexane. Typically, isobutane is used as the diluent in a slurry polymerization. Examples of this technology are found in U.S. Patent Nos. 4,424,344; 4,501,885;

4,613,484; 4,737,280; and 5,597,892; each of which is incorporated by reference herein, in its entirety.

Polymerization reactors suitable for the present invention can comprise at least one raw material feed system, at least one feed system for catalyst or catalyst components, at least one reactor system, at least one polymer recovery system or any suitable combination thereof. Suitable reactors for the present invention can further comprise any one, or combination of, a catalyst storage system, an extrusion system, a cooling system, a diluent recycling system, or a control system. Such reactors can comprise continuous take-off and direct recycling of catalyst, diluent, and polymer.

10 Generally, continuous processes can comprise the continuous introduction of a monomer, a catalyst, and a diluent into a polymerization reactor and the continuous removal from this reactor of a suspension comprising polymer particles and the diluent.

In one aspect of the invention, the polymerization reactor system can comprise at least one loop slurry reactor. Such reactors are known in the art and can comprise vertical or horizontal loops. Such loops can comprise a single loop or a series of loops. Multiple loop reactors can comprise both vertical and horizontal loops. The slurry polymerization can be performed in an organic solvent that can disperse the catalyst and polymer. Examples of suitable solvents include butane, hexane, cyclohexane, octane, and isobutane. Monomer, solvent, catalyst and any comonomer are continuously fed to a loop reactor where polymerization occurs. Polymerization can occur at low temperatures and pressures. Reactor effluent can be flashed to remove the solid resin.

15
20

In yet another aspect of this invention, the polymerization reactor can comprise at least one gas phase reactor. Such systems can employ a continuous recycle stream containing one or more monomers continuously cycled through the fluidized bed in the presence of the catalyst under polymerization conditions. The recycle stream can be withdrawn from the fluidized bed and recycled back into the reactor. Simultaneously, polymer product can be withdrawn from the reactor and new or fresh monomer can be added to replace the polymerized monomer. Such gas phase reactors can comprise a process for multi-step gas-phase polymerization of olefins, in which

25
30

olefins are polymerized in the gaseous phase in at least two independent gas-phase polymerization zones while feeding a catalyst-containing polymer formed in a first polymerization zone to a second polymerization zone.

In still another aspect of the invention, the polymerization reactor can
5 comprise a tubular reactor. Tubular reactors can make polymers by free radical initiation, or by employing the catalysts typically used for coordination polymerization. Tubular reactors can have several zones where fresh monomer, initiators, or catalysts are added. Monomer can be entrained in an inert gaseous stream and introduced at one zone of the reactor. Initiators, catalysts, and/or catalyst
10 components can be entrained in a gaseous stream and introduced at another zone of the reactor. The gas streams are intermixed for polymerization. Heat and pressure can be employed appropriately to obtain optimal polymerization reaction conditions.

In another aspect of the invention, the polymerization reactor can comprise a
solution polymerization reactor. During solution polymerization, the monomer is
15 contacted with the catalyst composition by suitable stirring or other means. A carrier comprising an inert organic diluent or excess monomer can be employed. If desired, the monomer can be brought in the vapor phase into contact with the catalytic reaction product, in the presence or absence of liquid material. The polymerization zone is maintained at temperatures and pressures that will result in the formation of a solution
20 of the polymer in a reaction medium. Agitation can be employed during polymerization to obtain better temperature control and to maintain uniform polymerization mixtures throughout the polymerization zone. Adequate means are utilized for dissipating the exothermic heat of polymerization. The polymerization can be effected in a batch manner, or in a continuous manner. The reactor can
25 comprise a series of at least one separator that employs high pressure and low pressure to separate the desired polymer.

In a further aspect of the invention, the polymerization reactor system can comprise the combination of two or more reactors. Production of polymers in multiple reactors can include several stages in at least two separate polymerization
30 reactors interconnected by a transfer device making it possible to transfer the polymers resulting from the first polymerization reactor into the second reactor. The

desired polymerization conditions in one of the reactors can be different from the operating conditions of the other reactors. Alternatively, polymerization in multiple reactors can include the manual transfer of polymer from one reactor to subsequent reactors for continued polymerization. Such reactors can include any combination
5 including, but not limited to, multiple loop reactors, multiple gas reactors, a combination of loop and gas reactors, a combination of autoclave reactors or solution reactors with gas or loop reactors, multiple solution reactors, or multiple autoclave reactors.

Polymerization temperature for this invention typically ranges from
10 about 60°C to about 280°C, with a polymerization reaction temperature more typically operating between about 70°C to about 110°C.

The polymerization reaction typically occurs in an inert atmosphere, that is, in atmosphere substantial free of oxygen and under substantially anhydrous conditions, thus, in the absence of water as the reaction begins. Therefore, a dry, inert
15 atmosphere, for example, dry nitrogen or dry argon, is typically employed in the polymerization reactor.

The polymerization reaction pressure can be any pressure that does not adversely affect the polymerization reaction, and it typically conducted at a pressure higher than the pretreatment pressures. Generally, polymerization pressures are from
20 about atmospheric pressure to about 1000 psig, more typically from about 50 psig to about 800 psig. Further, hydrogen can be used in the polymerization process of this invention to control polymer molecular weight.

After the polymers are produced, they can be formed into various articles, including but not limited to, household containers, utensils, film products, drums, fuel
25 tanks, pipes, geomembranes, and liners. Various processes can form these articles. Usually, additives and modifiers are added to the polymer in order to provide desired effects. By using the invention described herein, articles can likely be produced at a lower cost, while maintaining most or all of the unique properties of polymers produced with metallocene organochromium catalysts.

30

Comparison of Metallocene, Organochromium, and Metallocene-Organochromium Catalyst Resins

Figure 1 illustrates the polydispersities of resins obtained from a bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst (Example 4), a dicumene chromium catalyst (Example 3), and a combination bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/dicumene chromium catalyst (Example 5). As seen in Figure 1, the metallocene-produced resin (Example 4) exhibits a narrower molecular weight distribution, while the organochromium-produced resin control (Example 3) exhibits the broadest molecular weight distribution. In comparison, the metallocene-organochromium-produced resin (Example 5) exhibits an intermediate molecular weight distribution. The metallocene-organochromium-produced resin was characterized by a high-load melt index (HLMI) of about 0.275 g/10min and a polydispersity of about 64.5. Figure 1 shows that the combination metallocene-organochromium catalyst contains elements of both parents. The metallocene-organochromium resin shows a central high peak from the metallocene component, and broad tails on both high and low MW sides from the chromium component.

Figure 2 illustrates the polydispersities of resins obtained from a bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst (Example 4), a chromocene catalyst (Example 7), and a combination bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/chromocene catalyst (Example 8). Figure 2 shows that the combination metallocene-organochromium catalyst contains elements of both parents. The chromocene catalyst contributes the high molecular weight tail of the metallocene-organochromium-produced resin.

Although any methods, devices, and materials similar or equivalent to those described herein can be used in the practice or testing of the invention, the typical methods, devices and materials are herein described.

All publications and patents mentioned herein are incorporated herein by reference for the purpose of describing and disclosing, for example, the constructs and methodologies that are described in the publications, which might be used in

S7

connection with the presently described invention. The publications discussed above and throughout the text are provided solely for their disclosure prior to the filing date of the present application. Nothing herein is to be construed as an admission that the inventors are not entitled to antedate such disclosure by virtue of prior invention.

5 For any particular compound disclosed herein, any general structure presented also encompasses all conformational isomers, regioisomers, and stereoisomers that may arise from a particular set of substituents. The general structure also encompasses all enantiomers, diastereomers, and other optical isomers whether in enantiomeric or racemic forms, as well as mixtures of stereoisomers, as the context
10 requires.

The present invention is further illustrated by the following examples, which are not to be construed in any way as imposing limitations upon the scope thereof. On the contrary, it is to be clearly understood that resort may be had to various other aspects, embodiments, modifications, and equivalents thereof which, after reading the
15 description herein, may suggest themselves to one of ordinary skill in the art without departing from the spirit of the present invention or the scope of the appended claims.

In the following examples, unless otherwise specified, the syntheses and preparations described therein were carried out under an inert atmosphere such as nitrogen and/or argon. Solvents were purchased from commercial sources and were
20 typically dried prior to use. Unless otherwise specified, reagents were obtained from commercial sources.

GENERAL TEST METHODS

Density

25 Density (g/cc) was measured on a compression molded sample, cooled at about 15°C per hour, and conditioned for about 40 hours at room temperature in accordance with ASTM D-1505-68 and ASTM D-1928 procedure C.

Melt Index

30 Melt index (MI, g/10min) was measured according to ASTM D-1238, Condition 190/2.16(190 °C, 2.16 kg).

S6

through a 13X molecular sieve column, was blown upward through the disk at a linear rate of about 1.6 to about 1.8 standard cubic feet per hour. An electric furnace around the quartz tube was then turned on and the temperature was raised at about 400 °C/hr to 450 °C and held at about 450 °C for 3 hours. The calcined fluorided silica-alumina was collected and stored under dry nitrogen.

EXAMPLE 2

Preparation of the Dicumene Chromium Catalyst

Fluorided silica-alumina was prepared as described in Example 1. The fluorided silica-alumina was found to have a surface area of about 300 m²/g and a pore volume of about 1.1 cc/g. Dicumene chromium (0) was impregnated onto this fluorided silica-alumina support from a heptane solution in an amount equal to 1 wt% chromium based on the weight of the support. The heptane was then evaporated off the support under an atmosphere of flowing nitrogen, while the catalyst was warmed to about 50 °C.

EXAMPLE 3

Polymerization Run Using the Dicumene Chromium Catalyst

To a dry 2.2L steel reactor at about 90 °C was charged 0.5827 g of catalyst prepared as in Example 2. The reactor was equipped with a marine stirrer running at about 400 rpm and was surrounded by a steel jacket containing boiling methanol with a connection to a steel condenser. The boiling point of the methanol was controlled by varying nitrogen pressure applied to the condenser and the jacket, which permitted temperature control to within about 0.5 °C. The run was allowed to proceed at an ethylene pressure of about 550 psig, a temperature of about 90 °C, using isobutane as a diluent. As ethylene was consumed, more ethylene flowed in to maintain the pressure. The activity was noted by recording the flow of ethylene into the reactor to maintain the set pressure. After the allotted time, the ethylene flow was stopped and the reactor slowly depressurized and opened to recover a granular polymer powder. In all cases the reactor was clean with no indication of any wall scale, coating or other forms of fouling. The polymer powder was then removed and weighed. After

depressurizing the reactor. 83 grams of polymer were recovered. This polymer had a melt index of zero and a HLMI of 5.83. Density was 0.9540 and molecular weight (Mw) was 948,000 g/mol. Polydispersity was 24.3.

5

EXAMPLE 4***Polymerization Run Using the bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride Catalyst***

The fluorided silica-alumina used was prepared as described in Example 1. To a dry 2.2l. steel reactor was charged 0.1585 grams of fluorided silica-alumina followed by 2 mL of 0.5 wt% solution of bis(n butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride in toluene by weight. A 600 mL amount of isobutane was added, then 0.5 mL of triethylaluminum (1M in heptane), and finally another 600 mL of isobutane. The reactor temperature was raised to 90°C and then ethylene was added at 550 psig. After 1 hour the reaction was stopped as above and 271 grams polyethylene was recovered. The polymer had a 0.21 melt index and a high load melt index of 3.48. The density was 0.9478 gm/cc. The molecular weight (Mw) was 184,000 g/mol, and the polydispersity (Mw/Mn) was 2.7.

15

EXAMPLE 5***Polymerization Run Using the Combination bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/dicumene chromium Catalyst***

In this run, 0.2969 grams of the catalyst composition prepared in Example 2 was charged to a dry 2.2l. steel reactor followed by 2 ml of a toluene solution containing about 0.5% bis(=butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride by weight. 600 mL of isobutane was added, then 0.5 mL of triethylaluminum (1M in heptane), and finally another 600 mL of isobutane. The reactor temperature was raised to 90°C and then ethylene was added at 550 psig. After 87 minutes the reaction was stopped and 58 g of dry polyethylene powder was removed from the reactor. It had a melt index of zero, a high load melt index of 0.3, and a density of 0.9497. Bulk density was 0.393 g/cc, about twice the usual value obtained without addition of chromium.

25

30

This material was found to have a weight average molecular weight of 1,164,000 g/mol, and a polydispersity (Mw/Mn) of 70.3.

EXAMPLE 6

5 *Preparation of the Chromocene Catalyst*

The fluorided silica-alumina used was prepared as described in Example 1. Chromocene was impregnated onto this fluorided silica-alumina from a heptane solution in an amount equal to 1 wt% chromium based on the weight of the support. The heptane was then evaporated off the support under an atmosphere of flowing
10 nitrogen, while the catalyst was warmed to about 50 °C.

EXAMPLE 7

Polymerization Run Using the Chromocene Catalyst

To a dry 2.2L steel reactor was charged 0.3200 grams of the catalyst prepared
15 in Example 6. The reactor temperature was raised to 90 °C and then ethylene was added to 550 psig. After 48 minutes 10 g of PE was taken from the reactor. This polymer had zero melt index and zero high load melt index. The density of the polymer was 0.9411 g/cc. The polymer was found to have a molecular weight (Mw) equal to 2,117,000 g/mol and a polydispersity (Mw/Mn) equal to 25.6.

20

EXAMPLE 8

Polymerization Run Using bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride/chromocene Catalyst

In this run, 0.0819 grams of the catalyst composition prepared in Example 6
25 was charged to a dry 2.2L steel reactor followed by 2 ml of a toluene solution containing about 0.5% bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride by weight. 600 mL of isobutane was added, then 0.5 mL of triethylaluminum (1M in heptane), and finally another 600 mL of isobutane. The reactor temperature was raised to 90°C and then ethylene was added at 550 psig. After 61 minutes the reaction was stopped

and 66 g of dry polyethylene powder was removed from the reactor. The polymer had a melt index of zero, a high load melt index of 1.16, and a density of 0.9482 gm/cc. The polymer was found to have a molecular weight (M_w) equal to 412,000 g/mol and a polydispersity (M_w/M_n) equal to 8.4.

5

WE CLAIM

1 A catalyst composition comprising the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound, wherein:

5 a) the metallocene compound has the following formula:



wherein M^1 is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

10 wherein substituents on (X^1) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, phosphorus groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

15 wherein at least one substituent on (X^1) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^3) ;

20 wherein (X^3) and (X^4) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyl oxide group, a substituted alkyl oxide group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

25 wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido

30

group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

- 5 wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphonic groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^3) ;

- 10 h) the organochromium compound is a compound having the following formula:



wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; and

- 15 wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or



wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms; and

- c) the chemically-treated solid oxide comprises a solid oxide treated with at least one electron-withdrawing anion source compound.

2. The catalyst composition of Claim 1, wherein the organoaluminum compound has the following formula:



- 25 wherein (X^5) is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; (X^6) is an alkoxide or aryloxy having from 1 to about 20 carbon atoms, a halide, or a hydride; and n is a number from 1 to 3, inclusive.

3. The catalyst composition of Claim 1, wherein the solid oxide is silica, alumina, silica-alumina, aluminum phosphate, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, zinc oxide, any mixed oxide thereof, or any mixture thereof; and

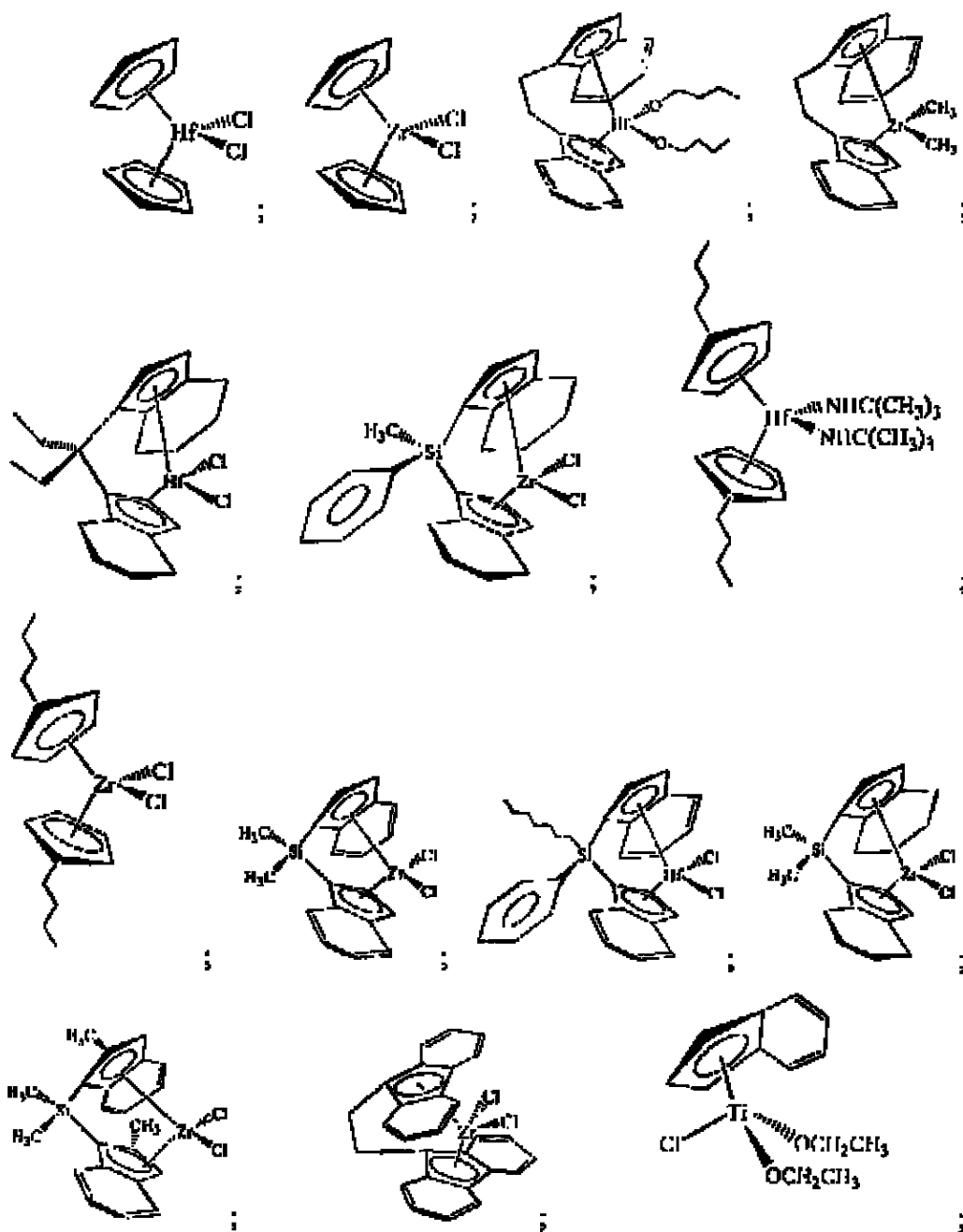
67

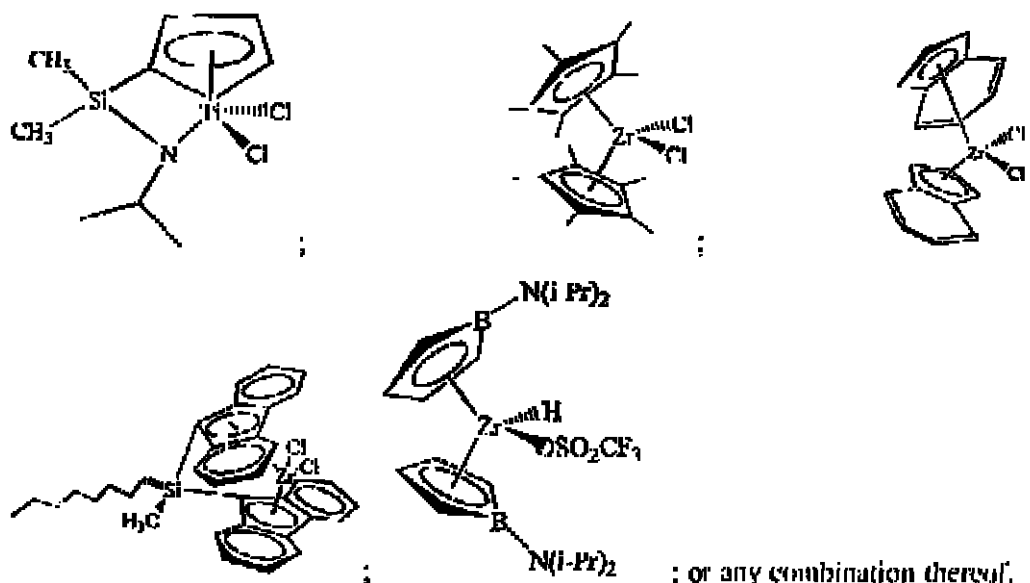
the at least one electron-withdrawing anion source compound is a fluoride, a chloride, a bromide, a phosphate, a triflate, a bisulfate, a sulfate, any salt thereof, any acid thereof, or any combination thereof.

- 5 4. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one metallocene compound is:

bis(cyclopentadienyl)hafnium dichloride; 1,2-ethanediylbis(η^5 -1-indenyl)di-*n*-
butoxyhafnium; 1,2-ethanediylbis(η^5 -1-indenyl)dimethylzirconium; 3,3-
pentanediylbis((η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafnium dichloride;
10 methylphenylsilylbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride; bis(*n*-
butylcyclopentadienyl)bis(di-*t*-butylamido)hafnium; bis(*n*-
butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride; dimethylsilylbis(1-indenyl)zirconium
dichloride; octylphenylsilylbis(1-indenyl)hafnium dichloride; dimethylsilylbis(η^5 -
4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride; dimethylsilylbis(2-methyl-1-
15 indenyl)zirconium dichloride; 1,2-ethanediylbis(9-fluorenyl)zirconium dichloride;
indenyl diethoxy titanium(IV) chloride;
(isopropylamido)(methylsilyl)cyclopentadienyltitanium dichloride;
bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride; bis(indenyl)zirconium
dichloride; bis(indenyl)zirconium dichloride; methyloctylsilyl bis(9-
20 fluorenyl)zirconium dichloride; bis-[1-(*N,N*-
diisopropylamino)boratebenzene]hydrido zirconium trifluoromethylsulfonate; or any
combination thereof.

5. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one metallocene
25 compound is:





6. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one organochromium compound is:

- bisbenzene chromium(0); dicumene chromium(0); bis(mesitylene chromium(0);
 bis(cyclopentadienyl)chromium(chromocene);
 bis(methylcyclopentadienyl)chromium(II); bis(1,3-
 bis(trimethylsilyl)allyl)chromium(II); bis(trimethylsilylmethyl)chromium(II); bis(2,5-
 dimethylpentadienyl)chromium(II); ((tetramethylcyclopentadienyl)(*n*-
 butylamino)dimethylsilyl)(trimethylsilylmethyl)chromium(II); diallyl chromium(II);
 (pentamethylcyclopentadienyl)²bis(methyl)chromium(I) pyridine adduct; triallyl
 chromium(III); tris(bis(trimethylsilyl)methyl)chromium(III);
 (pentamethylcyclopentadienyl)²bis(methylsilylmethyl)chromium(I);
 tetraallylchromium(IV); tetramethylchromium(IV); tetrakis(benzyl)chromium(IV);
 tetrakis(neopentyl)chromium(IV); tetrakis(trimethylsilylmethyl)chromium(IV);
 tetrakis(isopropyl)chromium(IV); tetrakis(2-phenyl-2-methylpropyl)chromium(IV); or
 any combination thereof.

7. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one organochromium compound is:

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$; $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Cr}(\text{CO})_2$; $\text{Cr}(\text{i-butyl})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CHPh})_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{ naphthalene})_2$; regioisomers thereof; stereoisomers thereof; or any combination thereof.

5

8. The catalyst composition of Claim 1, wherein:

a) the at least one metallocene compound is bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride; bis(indenyl)zirconium dichloride;
10 dimethylsilylbis(indenyl)zirconium dichloride; or methyloctylsilyl bis(9-fluorenyl)zirconium dichloride;

b) the at least one organochromium compound is dicumene chromium(0); bisbenzene chromium(0); or chromocene;

c) the at least one chemically-treated solid oxide is fluorided silica-
15 alumina or fluorided aluminophosphate; and

d) the at least one organoaluminum compound is triethylaluminum or triisobutylaluminum.

9. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one chemically-treated solid oxide is fluorided alumina, chlorided alumina, bromided alumina,
20 sulfated alumina, fluorided silica alumina, chlorided silica-alumina, bromided silica-alumina, sulfated silica alumina, fluorided silica-zirconia, chlorided silica-zirconia, bromided silica zirconia, sulfated silica-zirconia, or any combination thereof.

25 10. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one chemically-treated solid oxide further comprises a metal or metal ion which is zinc, nickel, vanadium, silver, copper, gallium, tin, tungsten, molybdenum, or any combination thereof.

30 11. The catalyst composition of Claim 1, wherein the at least one electron-withdrawing anion source compound is an electron withdrawing anion, a salt of an

electron-withdrawing anion, an acid of an electron-withdrawing anion, a combination of two or more electron-withdrawing anions, a combination of two or more salts of an electron withdrawing anion, a combination of two or more acids of an electron withdrawing anion, or any combination thereof.

5

12 The catalyst composition of Claim 11, wherein the electron-withdrawing anion is fluoride, chloride, bromide, phosphate, triflate, bisulfate, sulfate, or any combination thereof.

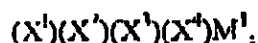
10 13. The catalyst composition of Claim 1, wherein the weight ratio of the at least one organoaluminum compound to the at least one chemically-treated solid oxide is from about 1:10 to about 100:1.

14 The catalyst composition of Claim 1, wherein the organoaluminum compound
15 is trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-n-propylaluminum, diethylaluminum ethoxide, tri n-butylaluminum, diisobutylaluminum hydride, triisobutylaluminum, diethylaluminum chloride, or any combination thereof.

15 15. The catalyst composition of Claim 1, further comprising an optional cocatalyst which is at least one aluminoxane, at least one organozinc compound, at least one organoboron compound, at least one ionizing ionic compound, or any combination thereof.

16 A method of making a catalyst composition comprising contacting at least one
25 metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound, wherein:

a) the metallocene compound has the following formula:



wherein M^1 is titanium, zirconium, or hafnium;

30 wherein (X^1) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

wherein substituents on (X¹) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, phosphorus groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

5 wherein at least one substituent on (X¹) can be a bridging group which connects (X¹) and (X²);

wherein (X³) and (X⁴) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

15 wherein (X⁵) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxy group, a substituted alkyloxy group, an aryloxy group, a substituted aryloxy group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

25 wherein substituents on (X⁶) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

30 wherein at least one substituent on (X⁶) can be a bridging group which connects (X¹) and (X²);

20

b) the organochromium compound is a compound having the following formula:



wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon

5 atoms; and

wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or



wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms; and

10 c) the chemically-treated solid oxide comprises a solid oxide treated with at least one electron-withdrawing anion source compound.

17. A method of polymerizing olefins comprising contacting at least one type of olefin monomer with a catalyst composition under polymerization conditions,

15 wherein the catalyst composition comprises the contact product of at least one metallocene compound, at least one organochromium compound, at least one chemically-treated solid oxide, and at least one organoaluminum compound, wherein:

a) the metallocene compound has the following formula:



20 wherein M¹ is titanium, zirconium, or hafnium;

wherein (X¹) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, or a substituted fluorenyl;

25 wherein substituents on (X¹) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups, phosphorus groups, boron groups, germanium groups, or hydrogen;

wherein at least one substituent on (X¹) can be a bridging group which connects (X¹) and (X²);

30 wherein (X³) and (X⁴) are independently a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic

67

group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxide group, a substituted alkyloxide group, an aryloxi-
 5 group, a substituted aryloxi group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein (X^2) is a cyclopentadienyl, an indenyl, a fluorenyl, a substituted cyclopentadienyl, a substituted indenyl, a substituted fluorenyl, a halide, an aliphatic group, a substituted aliphatic group, a cyclic group, a substituted cyclic
 10 group, a combination of an aliphatic group and a cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a cyclic group, a combination of an aliphatic group and a substituted cyclic group, a combination of a substituted aliphatic group and a substituted cyclic group, an amido group, a substituted amido group, a phosphido group, a substituted phosphido group, an alkyloxide group, a substituted alkyloxide
 15 group, an aryloxi group, a substituted aryloxi group, an organometallic group, or a substituted organometallic group;

wherein substituents on (X^2) are aliphatic groups, cyclic groups, combinations of aliphatic groups and cyclic groups, silyl groups, alkyl halide groups, halides, organometallic groups, phosphorus groups, nitrogen groups, silicon groups,
 20 boron groups, germanium groups, or hydrogen; and

wherein at least one substituent on (X^2) can be a bridging group which connects (X^1) and (X^2);

b) the organochromium compound is a compound having the following formula:

25 i) CrR_n ,

wherein R is a hydrocarbyl having from 1 to about 20 carbon atoms; and

wherein n is an integer from 2 to 4 inclusive; or

30 ii) $Cr(\eta^6-C_6R'_6)_2$,

wherein R' independently is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms; and

c) the chemically treated solid oxide comprises a solid oxide treated with at least one electron-withdrawing anion source compound.

18. The method of Claim 17, wherein the catalyst composition is contacted with
5 ethylene and at least one other olefin which is 1-butene, 2-butene, 3-methyl-1-butene, isobutylene, 1-pentene, 2-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl 1 pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-ethyl 1-hexene, 1-heptene, 2-heptene, or 3-heptene.

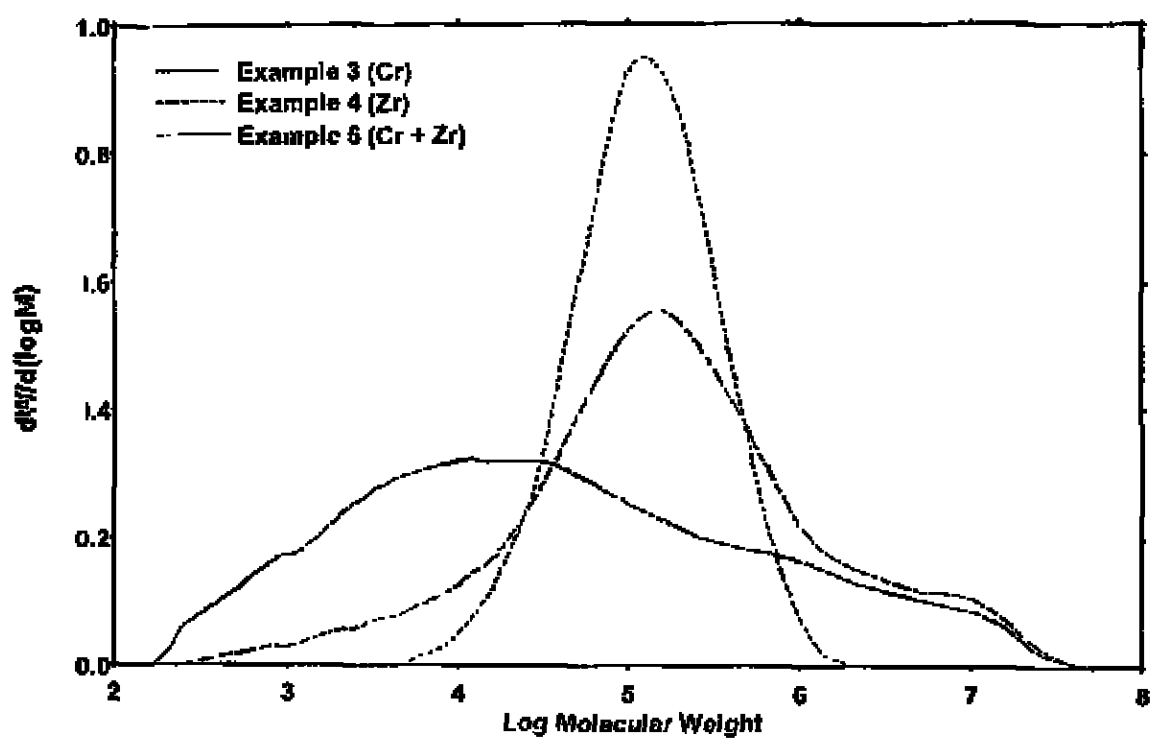
19. The method of Claim 17, wherein the catalyst composition is contacted with
10 ethylene and 1-hexene

20. The method of Claim 17, wherein the catalyst composition is contacted with ethylene.

15

73

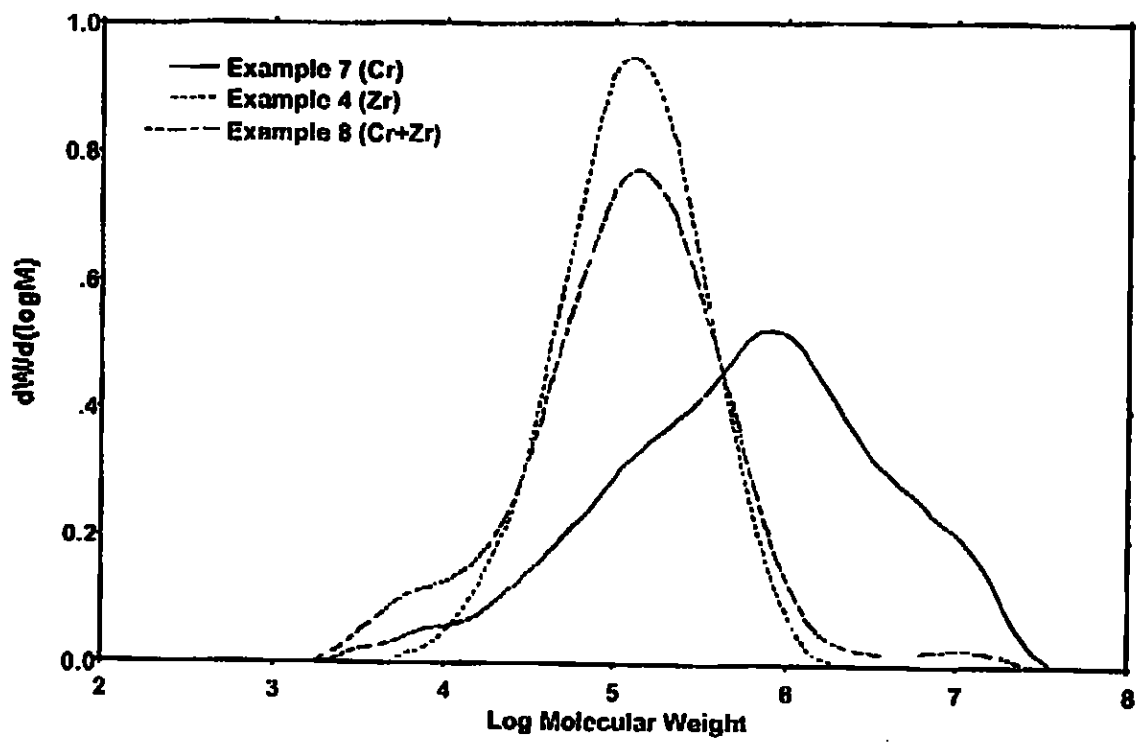
FIGURE 1



72

74

FIGURE 2



73

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Class. of Application No.
PCT/US2004/036650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC Class. (Main Class) C02F 3/00 IPC Class. (Subclass) C02F 3/02 IPC Class. (Inventive Class) C02F 3/02		
Abstract: [Empty]		
B. PRIORS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C02F		
Documentation searched other than minimum documentation in the extent that such documents are included with the above mentioned classification		
Excluded: [Empty]		
RPD-Internal, (HEM AGS Data)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 763 550 A (SHIONA DENKO KAZUHIKI KAIQIUA) 19 March 1997 (1997-03-19) table 1	1-7, 14, 16-20
X	EP 1 114 412 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11 July 2001 (2001-07-11) paragraph 0037 - paragraph 0041; example 4; claim 2	1, 3, 6, 7, 14, 16-20
A	WO 01/44409 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; MCCANZEL, PAUL F.; COLLINS, KATHY, A.; BENNA) 21 June 2001 (2001-06-21) example 4	1-20
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C		
☒ Patent family members are listed in annex		
Special Categories of Documents:		
A) Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance B) Document defining the published state of the art which is not considered to be of particular relevance C) Document which may, under certain circumstances, be considered to be of particular relevance (as specified) D) Document relevant to formal examination, use, exhibition or other reasons E) Document which may be of particular relevance (as specified)		
F) Later documents published after the international filing date as priority data and not in conflict with the application are used to maintain the principle of priority. The relevant documents are indicated in the relevant passages.		
G) Documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to be novel or inventive if such documents are considered to be of particular relevance. The relevant documents are indicated in the relevant passages.		
H) Document defining the state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
Date of the initial completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 August 2005		16 DE 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5011, D-69111 Heidelberg, Germany Tel.: +49 6221 345-1, Fax: +49 6221 345-2000 E-mail: isa@epo.org		Authorized official Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Index - 1 Application No
PC1/US: 004/036850

SECTION 1 DOCUMENTS DEEMED TO BE RELEVANT		
Category	Full title of document, author, inventor, or assignor, title (in German) if necessary	Page range of document
A	NO 47/08211 A, BASF AKTIENGESELLSCHAFT, KILGER, JOSEF; SAIVE, FRANZ; LILGE, DIETMAR 6 March 1997 (1997-03-06) examples 1-5	1-20
A	US 5 075 454 A, MCNIEL ET AL 24 December 1991 (1991-12-24) Table 2	1-20
A	KARL, FREDERICK . . ET AL: "Ethylene polymerization studies with supported cyclopentadienyl, urane, and allyl chromium catalysts" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION . 13(7), 1607-17 (1975) JPLCAT: 1975-0449-296X, 1975, XP000050661 Tables I-IV	1-20

Form 1575, 5/82 (20) (United States Patent and Trademark Office)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Proceeding on patent family members

Inventor

Application No

PCT/US2004/036650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0763550	A	19-03-1997	DI 69602329 DI 10-06-1999
			DI 69602329 T2 23-09-1999
			EP 0763550 AI 19-03-1997
			JP 9136912 A 27-05-1997
			US 5723399 A 03-03-1998
EP 1118132	A	11-07-2001	JP 2001181329 A 03-07-2001
			JP 2001181319 A 03-07-2001
			JP 2001181318 A 03-07-2001
			AT 252604 T 15-11-2003
			CN 1302820 A C 11-07-2001
			DE 60006061 DI 27-11-2003
			DE 60006061 T2 15-07-2004
			DI 60018993 DI 28-04-2005
			EP 1114832 AI 11-07-2001
			EP 1342734 AI 10-09-2003
			EP 1500668 AI 26-01-2005
			JP 2001247613 A 11-09-2001
			SG 83223 AI 18-09-2001
			US 2001007007 AI 05-07-2001
WO 0144309	A	21-06-2001	US 6750302 BI 15-06-2004
			AI 1812901 A 25-06-2001
			CA 2395358 AI 21-06-2001
			CN 1304800 A 25-07-2001
			CN 1414978 A 30-04-2003
			EP 1268562 AI 02-01-2003
			DE 0203298 A2 28-01-2003
			JP 2003517053 T 20-05-2003
			MX PA021005936 A 23-10-2002
			NO 20022819 A 10-07-2002
			WO 0144309 AI 21-06-2001
			ZA 200201473 A 04-09-2003
WO 9706711	A	06-03-1997	AT 198898 T 15-02-2001
			CA 2227248 AI 06-03-1997
			CN 1193984 A C 23-09-1998
			DI 59606191 DI 01-03-2001
			WO 9708213 AI 06-03-1997
			EP 0846131 AI 10-06-1998
			ES 2154417 T3 01-04-2001
			JP 11511188 T 05-10-1999
			US 6180731 BI 30-01-2001
US 5075394	A	24-12-1991	US 5200379 A 06-04-1993

26

CATALIZADORES DE COMBINACION DE ORGANOCROMO/METALOCENO PARA
PRODUCIR RESINAS BIMODALES

CAMPO DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere al campo de composiciones de organometal, a composiciones de catalizador para polimerización de olefina, a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas utilizando
10 una composición de catalizador, y a poliolefinas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existe una investigación constante para
15 desarrollar nuevos catalizadores de polimerización, procedimientos para activación de catalizador, y métodos para elaborar y utilizar catalizadores, que provean actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos confeccionados para usos finales específicos. Las mono-1-
20 olefinas (α -olefinas), incluyendo etileno, se pueden polimerizar con composiciones de catalizador que emplean Litio, zirconio, vanadio, cromo u otros metales, impregnados sobre una variedad de materiales de soporte, con frecuencia en presencia de co-catalizadores. Estas
25 composiciones de catalizador pueden ser útiles tanto para

X

homopolimerización de etileno, así como para copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, u otras α -olefinas superiores.

5 Los sistemas de catalizador que comprenden compuestos de metalloceno han demostrado ser prometedores para confeccionar las propiedades poliméricas. Los sistemas de catalizador que comprenden compuestos de organocromo también se pueden utilizar para modificar las propiedades
10 poliméricas. Por consiguiente, un procedimiento que emplea catalizadores tanto de metalloceno como de organocromo pueden proveer control excepcional sobre las propiedades poliméricas durante la fabricación. Sin embargo, no existe un solo soporte que pueda activar ambos tipos de
15 catalizadores. Por lo tanto, permanecen retos significativos para desarrollar catalizadores que puedan proveer polímeros diseñados con un conjunto específico de propiedades deseadas.

20

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Esta invención abarca composiciones de catalizador, métodos para preparar composiciones de catalizador, métodos para polimerizar olefinas, y polímeros
25 y copolímeros de etileno. En el curso del examen de los

/20

80

catálizadores de polimerización, se descubrió que un sistema de catalizador que comprende metallocenos y compuestos de organocromo provee poliolefinas que tienen distribuciones de peso molecular muy amplias.

5 En un aspecto, la presente invención abarca una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. En este aspecto, esta
10 invención abarca una composición de materia, una composición de catalizador para polimerizar olefinas, un método para preparar una composición de catalizador, un método para utilizar una composición de catalizador, polímeros y copolímeros novedosos de etileno, y similares,
15 que en cada caso abarcan un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones de catalizador de conformidad
20 con la presente invención comprenden el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, en las cuales:

25 a) el compuesto de metalloceno tiene la siguiente

27

fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un
5 indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos
alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos
alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de
10 alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de
fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de
boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1)
puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y
15 (X^2) ;

en la cual (X^2) y (X^4) son de manera
independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo
alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico
sustituido, una combinación de un grupo alifático y un
20 grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo
alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de
un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico
sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un
25 grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo

dp

alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

5 en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico,
10 una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

20 en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos fosfido, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

25 en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2)

et.

puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) ;

b) el organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

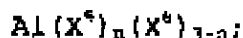
en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

c) el óxido sólido químicamente tratado comprende
15 un óxido sólido tratado por lo menos con un compuesto de fuente de anión ávido de electrones.

Los compuestos de organoaluminio utilizados en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



20 en la cual (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^4) es un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un halogenuro, o un hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

25 un óxido sólido químicamente tratado de

conformidad con la presente invención comprende un óxido sólido tratado con un anión ávido de electrones. Los óxidos sólidos incluyen, pero no se limitan a, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, trióxido dibórico, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. Los aniones ávidos de electrones incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado se puede seleccionar a partir de alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-dióxido de zirconio fluorada, sílice-dióxido de zirconio clorada, sílice-dióxido de zirconio bromada, sílice-dióxido de zirconio sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. Además, el óxido sólido químicamente tratado puede incluir un metal o ión metálico que se selecciona a partir de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

Incluso en otro aspecto de la presente invención,

83

el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por un área de superficie elevada, y el anión ávido de electrones puede comprender cualquier anión que incremente la acidez del óxido sólido en comparación con el
5 óxido sólido que no es tratado con por lo menos un anión ávido de electrones.

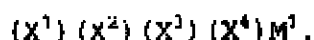
En otro aspecto de la presente invención, se provee una composición de catalizador que comprende el producto de contacto de un compuesto de metalloceno, un
10 compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, y que comprende también un co-catalizador opcional. Aunque sin pretender estar limitado a la teoría, se cree que el co catalizador funciona, entre otras cosas,
15 como un depurador para eliminar trazas de agua y oxígeno a partir de la composición de catalizador. Se pueden utilizar varios co-catalizadores diferentes en esta composición de catalizador incluyendo, pero sin limitarse a, compuestos de organoaluminio, aluminosiloxanos, compuestos de organozinc,
20 compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, materiales de arcilla, o cualquier combinación de los mismos. Por lo tanto, un compuesto de organoaluminio adicional es un co catalizador opcional, y puede ser igual o diferente de dicho por lo menos un compuesto de
25 organoaluminio de la composición de catalizador.

efc

Incluso en otro aspecto de la presente invención, se provee un método para elaborar una composición de catalizador que comprende poner en contacto por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. Incluso, en otro aspecto de esta invención se provee un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto por lo menos un monómero de olefina con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización. La composición de catalizador comprende el producto de contacto de un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio.

De conformidad con la presente invención, dicho por lo menos un compuesto de metalloceno, dicho por lo menos un compuesto de organocromo, dicho por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y dicho por lo menos un compuesto de organoaluminio son los siguientes:

El compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un

indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2);

en la cual (X^3) y (X^4) son de manera independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual (X^5) es un ciclopentadienilo, un

indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido.

- 5 una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, 10 un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

- 15 en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos fosfido, 20 grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) .

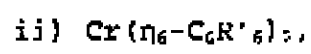
- El compuesto de organocromo es un compuesto que 25 tiene la siguiente fórmula:

88



en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

El óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido tratado con un compuesto de fuente de anión ávido de electrones.

El compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



en la cual (X^{B}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^{C}) se selecciona a partir de alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, halogenuro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

Esta invención también abarca poner previamente en contacto algunos o todos los componentes del catalizador, y opcionalmente pre-tratar algunos o todos de estos componentes con un compuesto de olefina, antes de iniciar la reacción de polimerización.

La presente invención también comprende métodos para polimerizar olefinas que comprenden poner en contacto por lo menos un monómero de olefina y la composición de catalizador bajo condiciones de polimerización para
5 producir el polímero.

Esta invención también abarca un artículo que comprende el polímero que se produce con la composición de catalizador de esta invención.

Estas y otras características, aspectos,
10 modalidades, y ventajas de la presente invención se harán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

15

La figura 1 representa una comparación de polidispersidades de poliolefina obtenidas utilizando un catalizador de dicloruro de bis(n butilciclopentadienil)zirconio, un catalizador de biscumeno-cromo, y
20 una combinación de catalizadores de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio/biscumeno-cromo.

La figura 2 representa una comparación de polidispersidades de poliolefina obtenidas utilizando un catalizador de dicloruro de bis(n-
25 butilciclopentadienil)zirconio, catalizador de cromoceno, y

91

una combinación de catalizador de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio/tromoceno.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención provee composiciones de catalizador novedosas, métodos para preparar composiciones de catalizador, métodos para utilizar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, y poliolefinas. En un aspecto, esta invención abarca un sistema de catalizador de metaloceno-organo Cromo que provee poliolefinas caracterizadas por distribuciones de peso molecular muy amplias. La composición de catalizador comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metaloceno, por lo menos un compuesto de organo Cromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. Además, esta invención abarca una composición de materia, una composición de catalizador para polimerizar olefinas, un método para preparar una composición de catalizador, un método para utilizar una composición de catalizador, polímeros y copolímeros de etileno novedosos, y similares.

25

Definiciones

Para definir de manera más clara los términos

92

utilizados en la presente invención, se proveen las siguientes definiciones. Hasta el grado en que cualquier definición o uso provisto por cualquier documento incorporado en la presente invención para referencia entre
5 en conflicto con la definición o uso provisto en la presente invención, prevalece la definición o el uso suministrado en la presente invención.

El término "polímero" se utiliza en la presente invención para indicar homopolímeros que comprenden etileno
10 y copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. Por lo tanto, el término "un polímero de etileno" se utiliza en la presente invención para hacer referencia tanto a homopolímeros como copolímeros de etileno y un comonomero olefínico. Polímero también se utiliza en la presente
15 invención para indicar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente invención.

El término "co-catalizador" se utiliza en términos generales en la presente invención para hacer
20 referencia a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición de catalizador, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición de catalizador incluyendo, pero sin limitarse a, aluminosiloxanos, compuestos de organoboro, compuestos
25 de organozinc, o compuestos iónicos ionizantes, como se

describe en la presente invención. El término co-catalizador se puede utilizar sin tomar en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto pueda funcionar. En un
5 aspecto, el término co-catalizador se utiliza para distinguir dicho componente de la composición de catalizador de los compuestos de metalloceno y organocromo.

El término mezcla "previamente contactada" se utiliza en la presente invención para describir una primera
10 mezcla de componentes de catalizador que se pone en contacto durante un primer periodo de tiempo antes que la primera mezcla se utilice para formar una mezcla "post-contactada" o segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de
15 tiempo. Típicamente, la mezcla previamente contactada describe una mezcla de compuesto de metalloceno, compuesto de organocromo, y óxido sólido químicamente tratado, antes que en la mezcla se ponga en contacto con el compuesto de organoaluminio y monómero de olefina. Por lo tanto,
20 "previamente contactado" describe componentes que se utilizan para que entren en contacto entre sí, pero antes de entrar en contacto con los componentes en la segunda mezcla post-contactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente
25 utilizado para preparar la mezcla previamente contactada y

42

dicho componente después que se prepara la mezcla. Por ejemplo, de conformidad con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio previamente contactado, una vez que éste se pone en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar por lo menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto distinto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla previamente contactada. En este caso, se describe que el compuesto o componente de organoaluminio previamente contactado comprende un compuesto de organoaluminio que se utiliza para preparar la mezcla previamente contactada.

De manera similar, el término mezcla "post-contactada" se utiliza en la presente invención para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y de la cual un constituyente es la mezcla "previamente contactada" o primera mezcla de componentes de catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "post-contactada" se utiliza en la presente invención para describir la mezcla de compuesto de metaloceno, compuesto de organocromo, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio, y óxido sólido químicamente tratado, formada a partir de poner en contacto la mezcla previamente

af

contactada de una porción de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales agregados para elaborar la mezcla post contactada. En términos generales, el componente adicional agregado para elaborar la mezcla post-contactada es el óxido sólido químicamente tratado, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente del compuesto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla previamente contactada, como se describe en la presente invención. Por consiguiente, esta invención ocasionalmente también puede distinguir entre un componente utilizado para preparar la mezcla post-contactada y dicho componente después que se prepara la mezcla.

El término metalloceno describe un compuesto que comprende dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. Por lo tanto, los metallocenos de esta invención son compuestos bis(ligando tipo η^5 -cicloalcadienilo), en los cuales las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos tipo ciclopentadienilo, ligandos tipo indenilo, ligandos tipo fluorenilo, y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como

95

tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidro
fluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo
parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente
saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, y
5 similares. En algunos contextos, el metaloceno es referido
simplemente como el "catalizador", en la misma medida que
el término "co catalizador" se utiliza en la presente
invención para hacer referencia al compuesto de
organoaluminio.

10 Los términos "composición de catalizador",
"mezcla de catalizador", y similares no dependen del
producto real de la reacción de los componentes de las
mezclas, la naturaleza de sitio catalítico activo, o del
destino del co-catalizador de aluminio, el compuesto de
15 metaloceno, el compuesto de organocromo, cualquier monómero
de olefina utilizado para preparar una mezcla previamente
contactada, o del óxido sólido químicamente tratado después
de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos
composición de catalizador, mezcla de catalizador, y
20 similares pueden incluir composiciones tanto heterogéneas
como composiciones homogéneas.

El término "hidrocarbilo" se utiliza para
especificar un grupo radical de hidrocarburo que incluye,
pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo,
25 alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo,

ds

97

aralquilo, aralquénilo, aralquirilo, y similares, e incluye todos los derivados de los mismos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomo.

5 Los términos "óxido sólido químicamente tratado", "soporte-activador de óxido sólido", "soporte-activador ácido", "soporte-activador", "compuesto de óxido sólido tratado", o simplemente "activador," y similares se utilizan en la presente invención para indicar un óxido
10 sólido, inorgánico, de porosidad relativamente elevada, el cual presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente ávido de electrones, típicamente un anión, y el cual se calcina. El componente ávido de electrones típicamente es un
15 compuesto de fuente de anión ávido de electrones. Por lo tanto, el compuesto de óxido sólido químicamente tratado comprende el producto de contacto calcinado de por lo menos un compuesto de óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente de anión ávido de electrones. Típicamente, el
20 óxido sólido químicamente tratado comprende por lo menos un compuesto de óxido sólido ionizante, de carácter ácido. Los términos soporte o soporte-activador no se utilizan para implicar que estos componentes son inertes, y este componente no se debe considerar como un componente inerte
25 de la composición de catalizador.

98

A menos que se especifique de otra manera, o a menos que el contexto requiera lo contrario, algunas abreviaturas que se utilizan en la presente invención, incluyen, pero no se limitan a: Ind, indeno; Flu, fluoreno; Cp, ciclopentadieno; C2, etileno; C6, 1-hexeno; iC4, isobutano; FSA, sílice-alúmina fluorada; CTSO, óxido sólido químicamente tratado.

La frase "por lo menos uno" se utiliza en la presente invención para indicar que se pueden utilizar en cualquier combinación uno o más componentes respectivos. Por ejemplo, se describe que la composición de catalizador comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metaloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. Por lo tanto, la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno, un compuesto de organocromo, un óxido sólido químicamente tratado, y un compuesto de organoaluminio. De manera alternativa, la composición de catalizador puede comprender más de un compuesto de metaloceno, más de un compuesto de organocromo, más de un óxido sólido químicamente tratado, y más de un compuesto de organoaluminio. Del mismo modo, un componente se puede combinar con más de uno de cualquiera de los otros componentes. Por ejemplo, la composición de catalizador

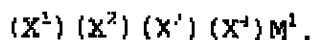
puede comprender más de un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, un óxido sólido químicamente tratado, y más de un compuesto de organoaluminio.

5 Composición de catalizador y componentes

La presente invención provee una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, por ejemplo, se utilizan simultáneamente un compuesto de metalloceno y un compuesto de organocromo en un procedimiento de polimerización para producir una resina de polietileno con propiedades únicas.

Las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio.

El compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

99

en la cual los sustituyentes en (X¹) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X¹) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X¹) y (X²);

10 en la cual (X¹) y (X²) son de manera independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
15 sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo
20 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual (X²) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
25 un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un

29

halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático
 sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido,
 una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico,
 una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo
 5 cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo
 cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático
 sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido,
 un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo
 fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo
 10 alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo
 arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo
 organometálico sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos
 alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos
 15 alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos
 halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos,
 grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos fosfido,
 grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2)
 20 puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y
 (X^2) .

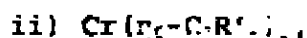
Los compuestos de organocromo utilizados en la
 presente invención tienen la siguiente fórmula:



25 en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a

20 átomos de carbono aproximadamente; y

en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



5 en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Un óxido sólido químicamente tratado de conformidad con la presente invención comprende un óxido
10 sólido tratado con un compuesto de fuente de anión ávido de electrones.

La presente invención también abarca composiciones de catalizador que comprenden varias combinaciones de compuestos de metalloceno y organocromo,
15 incluyendo, pero sin limitarse a, por lo menos un compuesto de metalloceno en combinación con un compuesto de organocromo, un compuesto de metalloceno en combinación con por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un compuesto de metalloceno en combinación con por lo menos un
20 compuesto de organocromo, y cualquier combinación de más de un compuesto de metalloceno y cualquier combinación de más de un compuesto de organocromo.

Los compuestos de organoaluminio utilizados en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



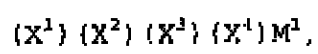
147

en la cual (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^6) se selecciona a partir de alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, halogenuro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

Como se indicó anteriormente, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido tratado con un anión ávido de electrones. Los óxidos sólidos utilizados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, trióxido dibórico, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. Los aniones ávidos de electrones incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

El compuesto de metaloceno

Los compuestos de metaloceno utilizados en la presente invención pueden tener la siguiente fórmula general:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un

102

indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos
alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos
5 alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de
alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de
fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de
boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1)
10 puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y
(X^2);

en la cual (X^3) y (X^4) son de manera
independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo
alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico
15 sustituido, una combinación de un grupo alifático y un
grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo
alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de
un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico
20 sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un
grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo
alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo
arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo
organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

25 en la cual (X^4) es un ciclopentadienilo, un

indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

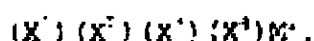
15 en la cual los sustituyentes en (X^*) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos fosfido, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

20 en la cual por lo menos un sustituyente en (X^*) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2).

En otro aspecto de la presente invención, el compuesto de metalloceno puede tener la siguiente fórmula

194

general:



en la cual M' es Ti, Zr, o Hf;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un
 5 indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
 un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual (X^2) es un ciclopentadienilo, un
 ciclopentadienilo sustituido, un indenilo, un indenilo
 sustituido, un fluorenilo, un fluorenilo sustituido, un
 10 halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático
 sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido,
 una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico,
 una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo
 cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo
 15 cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático
 sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido,
 un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo
 fosfido sustituido, un grupo alquiloóxido, un grupo
 alquiloóxido sustituido, un grupo ariloóxido, un grupo
 20 ariloóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo
 organometálico sustituido;

en la cual (X^3) y (X^4) son de manera
 independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo
 alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico
 25 sustituido, una combinación de un grupo alifático y un

105

grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo
alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de
un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico
5 sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un
grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo
alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo
arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo
organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

10 en la cual cualquier sustituyente en (X^1) , (X^2) ,
 (X^3) , o (X^4) se selecciona de manera independiente a partir
de un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo
aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos
alifáticos y cíclicos, un grupo de oxígeno, un grupo de
15 azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un
grupo de carbono, un grupo de silicio, un grupo de
germanio, un grupo de estaño, un grupo de boro, un grupo de
aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o
un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a 20
20 átomos de carbono aproximadamente; un halogenuro; o
hidrógeno; en tanto que estos grupos no terminen la
actividad de la composición de catalizador. Además, esta
descripción puede incluir análogos sustituidos, no
sustituidos, ramificados, lineales, o sustituidos con
25 heteroátomo de estas porciones.

Además, los sustituyentes se pueden caracterizar en más de una de estas categorías, tal como bencilo. Como se indicó anteriormente, el hidrógeno se puede utilizar como un sustituyente. Por lo tanto, la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, pero sin limitarse a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos, y octahidrofluorenilos.

Por lo menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) . Los grupos formadores de puente apropiados incluyen, pero no se limitan a, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos organometálicos, grupos de silicio, grupos fosfido, grupos de boro, y grupos de germanio.

Los ejemplos de grupos alifáticos, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo cicloalquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los análogos o derivados de los mismos sustituidos, no sustituidos, ramificados, y lineales, que en cada caso tienen de uno a 20 átomos de carbono aproximadamente. Por lo tanto, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbilos

108

tales como parafinas y alquénilos. Por ejemplo, grupos alifáticos tal como se utiliza en la presente invención incluye metilo, etilo, propilo, n-butilo, ter-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2 etilhexilo, pentenilo, butenilo, y similares.

Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antacenoilo, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, que en cada caso tienen de 6 hasta 25 átomos de carbono aproximadamente. Los derivados sustituidos de los compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, tolilo, xililo, mesitilo, y similares, incluyendo cualquier derivado sustituido con heteroátomo de los mismos.

Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, que en cada caso tienen de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Por lo tanto, en la presente invención se incluyen grupos cíclicos sustituidos con heteroátomo tal como furanilo.

En cada caso, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, cuyos ejemplos incluyen, pero no se

limitan a, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_4R_{10-q}$ en el cual m es un número entero de 1 a 10 aproximadamente, q es un número entero de 1 a 5, inclusive; $(CH_2)_mC_6H_3R_{10-q}$ en el cual m es un número entero de 1 a 10 aproximadamente, q es un número entero de 1 a 10, inclusive; y $(CH_2)_mC_6H_2R_{10-q}$ en el cual m es un número entero de 1 a 10 aproximadamente, q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso y como se definió anteriormente, R se selecciona de manera independiente a partir de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero sin limitarse a, un derivado de los mismos sustituido con halogenuro, con alcóxido, o con amida; de los cuales cualquiera tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a:

$CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$;
 $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$;
 $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$;
 $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$;
 $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; cualquier regioisómero o estereoisómero de los mismos, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

Los ejemplos de halogenuros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

16

En cada caso, grupos de oxígeno son grupos que contienen oxígeno, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi (OR), -OSiR_3 , -OPR_2 , -OAlR_2 , y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los cuales R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi (-OR) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada caso, grupos de azufre son grupos que contienen azufre, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, -SR , y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en el cual R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

En cada caso, grupos de nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, los cuales incluyen, pero no se limitan a, -NH_2 , -NHR , -NR_2 , y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los cuales R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o

4p

aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

En cada caso, grupos de fósforo son grupos que contienen fósforo, los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-PH_2$, $-PHR$, PR_2 , y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los cuales R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

En cada caso, grupos de carbono son grupos que contienen carbono, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos halogenuro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con halogenuro con 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los cuales R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

En cada caso, grupos de silicio son grupos que contienen silicio, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo tal como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi, y

44

113

similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Por ejemplo, grupos de silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

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

10 En cada caso, grupos de estaño son grupos que contienen estaño, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos estanilo, tales como grupos alquilestanilo, grupos arilestanilo, grupos arilalquilestanilo, grupos estanoxi (o "estaniloxi"), y similares, los cuales en cada
15 caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Por lo tanto, grupos de estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estanoxi.

En cada caso, grupos de boro son grupos que contienen boro, los cuales incluyen, pero no se limitan a,
20 $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, en los cuales X es un grupo monoaniónico tal como halogenuro, hidruro, alcóxido, alquil-tiolato, y similares, y en los cuales R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que
25 tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

114

En cada caso, grupos de aluminio son grupos que contienen aluminio, los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-AlR_n$, en el cual R en cada caso se selecciona a partir de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo
5 sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

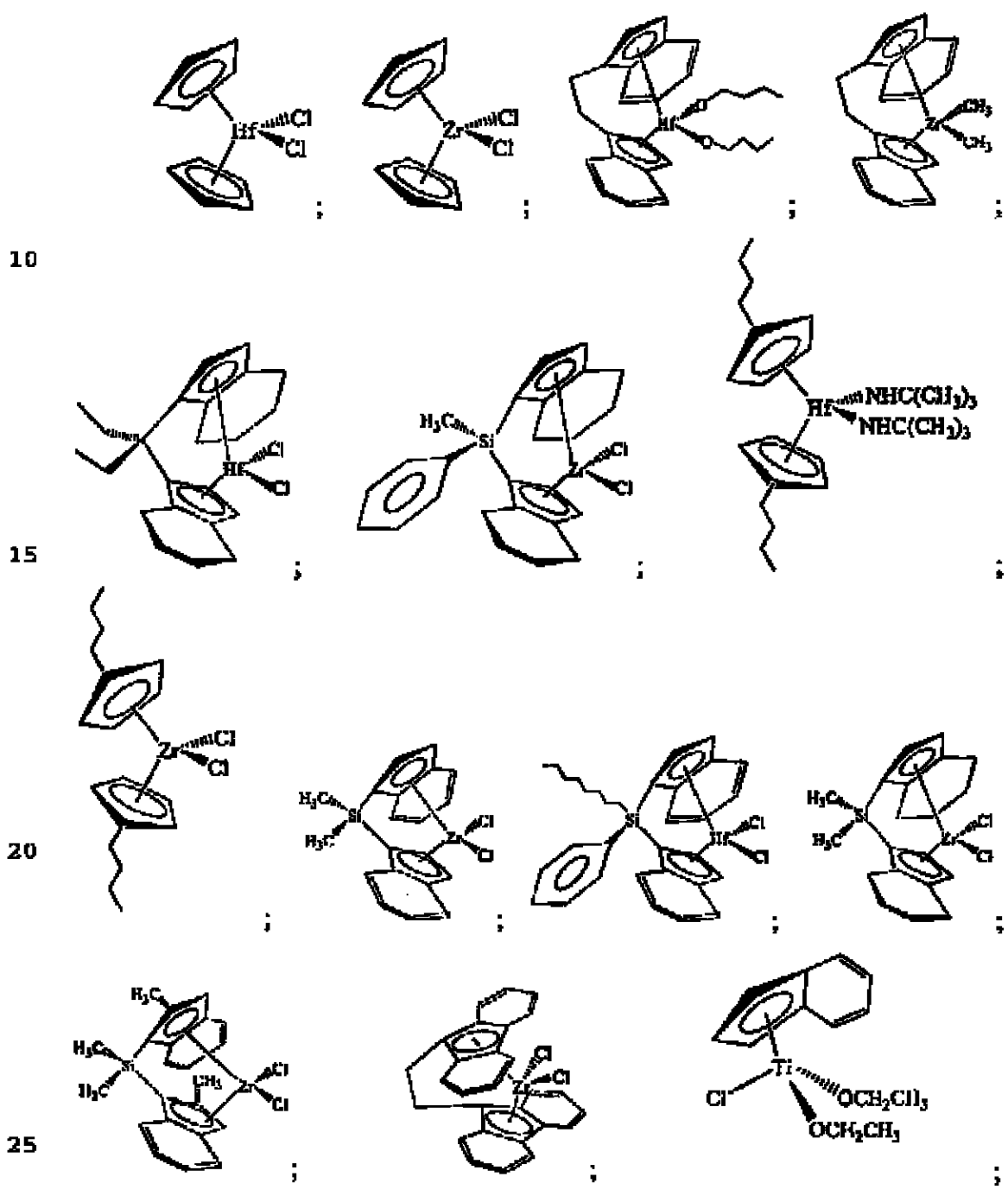
Los ejemplos de grupos inorgánicos que se pueden utilizar como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos
10 sustituidos, y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-PX_2$, y similares, en los cuales X es un grupo monoaniónico tal como halogenuro, hidruro, amida, alcóxido, alquil-
tiolato, y similares, y en los cuales cualquier alquilo,
15 cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

Los ejemplos de grupos organometálicos que se pueden utilizar como sustituyentes para ciclopentadienilos
20 sustituidos, indenilos sustituidos, y fluorenilos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, grupos de organoboro, grupos de organoaluminio, grupos de organogalio, grupos de organosilicio, grupos de organogermanio, grupos de organoestaño, grupos de
25 organoplomo, grupos de organometal de transición, y

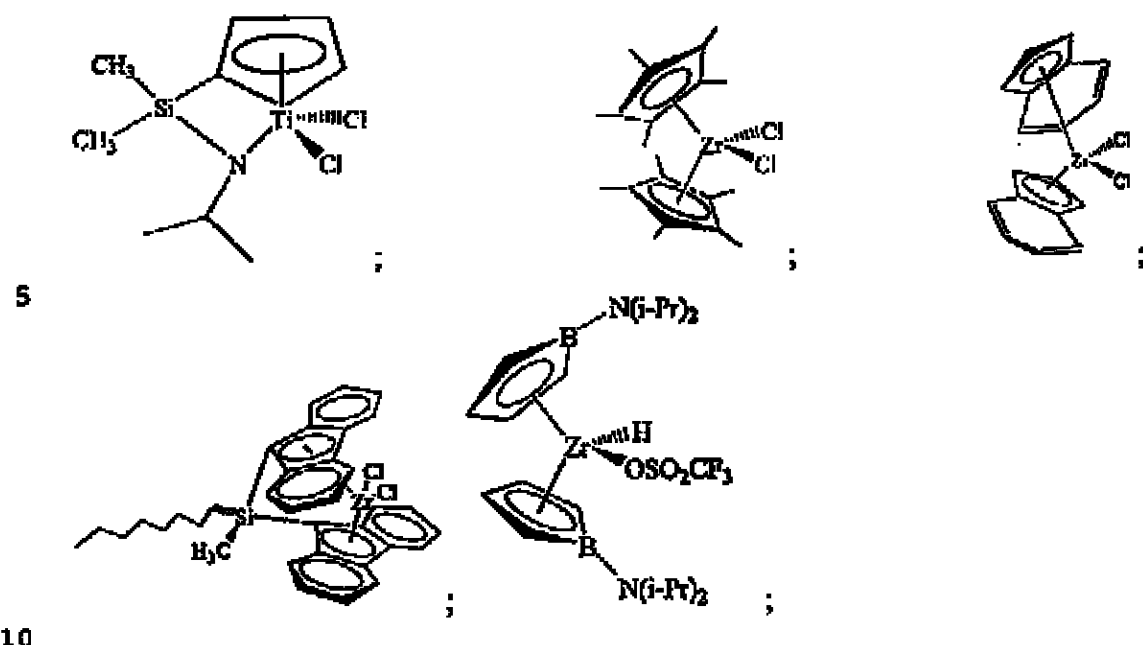
similares, que tienen de 1 a 28 átomos de carbono aproximadamente.

Los ejemplos del compuesto de metalloceno de esta invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes

5 compuestos:



448



o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos del compuesto de metalloceno de esta invención también incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

- 15 dicloruro de bis(ciclo-pentadienil)hafnio; 1,2-etandi-ilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxihafnio; 1,2-etandi-ilbis(η^5 1 indenil)dimetilzirconio; dicloruro de 3,3-pentandi-ilbis(η^5 4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio; dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-t-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(n butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; dicloruro de
- 20
- 25

95

dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio; dicloruro de
1,2-etandi-ilbis(9-fluorenil)zirconio; cloruro de indenil
dietoxi titanio(IV); dicloruro de (isopropilamido-
dimetilsilil)ciclopentadieniltitanio; dicloruro de
5 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de
bis(indenil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio;
dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio;
trifluorometilsulfonato de bis-[1-(N,N-di-
isopropilamino)boratobenceno]hidrido-zirconio; o cualquier
10 combinación de los mismos.

En un aspecto de la presente invención, los
compuestos de metalloceno incluyen, pero no se limitan a,
dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,
dicloruro de bis(indenil)zirconio, dicloruro de
15 dimetilsililbis(1-indenil)zirconio, y dicloruro de
metiloctilsilil-bis(9-fluorenil)zirconio. Los compuestos de
metalloceno apropiados también se describen en las patentes
E.U.A. Nos. 6,355,594 y 6,613,852, cuyas descripciones
completas se incorporan en la presente invención para
20 referencia.

Se han reportado numerosos procedimientos para
preparar compuestos de metalloceno que se pueden emplear en
esta invención. Por ejemplo, las patentes E.U.A. Nos.
4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636,
25 5,401,817, 5,420,320, 5,436,105, 5,451,649, 5,496,781,

46

5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592,
5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454,
5,668,230, 5,705,579, y 6,509,427 describen dichos métodos,
cada una de las cuales se incorpora para referencia en la
5 presente invención, en su totalidad. Otros procedimientos
para preparar compuestos de metalloceno que se pueden
emplear en esta invención se han reportado en referencias
tales como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal A*. 2001,
165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.;
10 Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, 1986, 59, 97;
Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* 1998,
562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.*
1998, 568, 87-112; cada una de las cuales se incorpora para
referencia en la presente invención, en su totalidad.
15 Además, procedimientos adicionales para preparar compuestos
de metalloceno que se pueden emplear en esta invención se
han reportado en: *Journal of Organometallic Chemistry*,
1996, 522, 39-54, el cual se incorpora para referencia en
la presente invención, en su totalidad. Los siguientes
20 tratados también describen dichos métodos: Wailes, P. C;
Courts, R. S. P.; Weigold, H. en *Organometallic Chemistry
of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; New York,
1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.;
Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds;
25 Halstead Press; New York, 1986; cada uno de los cuales se

147

incorpora para referencia en la presente invención, en su totalidad.

El compuesto de organocromo

5 Los compuestos de organocromo utilizados en la presente invención tienen la siguiente fórmula general:



en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

10 en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de
15 carbono.

Los ejemplos del compuesto de organocromo de esta invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

Bisbenceno-cromo(0); dicumeno-cromo(0); bis-
20 (mesitileno-cromo(0); bisciclopentadienilcromo(cromoceno);
bis(metilciclopentadienil)cromo(II); bis(1,3-bis(trimetil-
silil)alil)cromo(II); bis(trimetilsililmetil)cromo(II);
bis(2,5-dimetilpentadienil)cromo(II); ((tetrametil-
ciclopentadienil)(t-butilamino)dimetilsilil)(trimetilsilil-
25 metil)cromo(II); dialilcromo(II); aducto de (pentametil-

ciclopentadienil)bis(bencil)cromo(II) piridina;
 trialilcromo(III); tris(bis(trimetilsilil)metil)cromo(III);
 (pentametilciclopentadienil)bis(trimetilsililmetil)cromo(III);
 tetra alilcromo(IV); tetrametilcromo(IV); tetrakis(bencil)-
 5 cromos(IV); tetrakis-neopentilcromo(IV), tetrakis(trimetil-
 sililmetil)cromo(IV); tetrakis(isopropil)cromo(IV);
 tetrakis(2-fenil-2-metilpropil)cromo(IV); o cualquier
 combinación de los mismos.

Los ejemplos del compuesto de organocromo de esta
 10 invención también incluyen, pero no se limitan a, los
 siguientes compuestos:

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$; $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$; $\text{Cr}(\text{t-butil})_4$;
 $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$;
 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^5\text{-naftaleno})_2$; regioisómeros y
 15 estereoisómeros de los mismos; o cualquier combinación de
 los mismos.

En un aspecto de la presente invención, los
 compuestos de organocromo incluyen, pero no se limitan a,
 dicumeno-cromo(0), bisbenceno-cromo(0), y cromoceno.

20

El óxido sólido químicamente tratado

La presente invención abarca composiciones de
 catalizador que comprenden un óxido sólido químicamente
 tratado el cual sirve como un soporte-activador ácido, y el
 25 cual se utiliza típicamente en combinación con un compuesto

44

de organoaluminio.

En un aspecto de esta invención, la composición de catalizador puede comprender por lo menos un óxido sólido químicamente tratado que comprende por lo menos un
5 óxido sólido tratado con por lo menos un anión ávido de electrones. El óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por un área de superficie elevada, y el anión ávido de electrones puede comprender cualquier anión que incremente la acidez del óxido sólido en
10 comparación con el óxido sólido que no es tratado con por lo menos un anión ávido de electrones. Los óxidos sólidos utilizados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, dióxido de titanio, dióxido
15 de zirconio, óxido de magnesio, trióxido dibórico, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

El anión ávido de electrones se selecciona a partir de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato,
20 bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado se puede seleccionar a partir de alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina
alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina
25 fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada,

120

silice-alúmina sulfatada, sílice-dióxido de zirconio fluorada, sílice-dióxido de zirconio clorada, sílice-dióxido de zirconio bromada, sílice-dióxido de zirconio sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. En un
5 aspecto adicional de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado también puede comprender un metal o ión metálico que se selecciona a partir de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

10 El óxido sólido químicamente tratado típicamente comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de óxido sólido y por lo menos una fuente de anión ávido de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. No es necesario
15 calcinar el compuesto de óxido sólido antes de ponerlo en contacto con la fuente de anión ávido de electrones. El producto de contacto se puede calcinar ya sea durante o después que el compuesto de óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión ávido de electrones. En
20 este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. En otro aspecto, el soporte-activador puede comprender el producto de contacto de por lo menos un compuesto de óxido sólido calcinado y por lo menos una fuente de anión ávido de electrones.

25 El óxido sólido químicamente tratado, también

421

denominado el soporte-activador, presenta acidez incrementada en comparación con el compuesto de 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. Aunque el óxido sólido químicamente tratado activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte-activador es evidente en la actividad incrementada de la composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. De manera adicional, el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, un aluminóxano, un compuesto de organoboro, o un compuesto iónico ionizante.

La presente invención incluye un óxido sólido químicamente tratado que comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, una combinación de materiales de óxido inorgánicos, una combinación de materiales de óxido mixtos, o cualquier combinación de los mismos, que se trata químicamente con un componente ávido de electrones, y se trata opcionalmente

123

con un metal. Por lo tanto, el óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos.

- 5 Los compuestos de óxido mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, y quedan abarcados por esta invención.

En un aspecto de esta invención, el óxido sólido
10 químicamente tratado también comprende un metal o ión metálico que se selecciona a partir de zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que
15 también comprenden un metal o ión metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con zinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con zinc, sílice-alúmina clorada impregnada con zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con zinc, alúmina
20 sulfatada impregnada con zinc, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el óxido sólido químicamente
tratado de esta invención comprende un óxido sólido de
25 porosidad relativamente alta, el cual presenta

comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente ávido de electrones, típicamente un anión ávido de electrones, para formar un soporte-activador. Aunque sin pretender estar limitado a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente ávido de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, en un aspecto, el soporte-activador presenta acidez de Lewis o de Brønsted la cual típicamente es mayor que la fuerza de ácido de Lewis o de Brønsted que la del óxido sólido sin tratar, o el soporte-activador tiene un número más grande de sitios ácidos que el óxido sólido sin tratar, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólidos químicamente tratados y sin tratar es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y sin tratar bajo reacciones catalizadas con ácido.

En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y por lo menos un elemento que se selecciona a partir del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, o que comprende oxígeno y por lo menos un elemento que se selecciona a partir de los elementos lantánidos o actínidos. (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary,

124

1^{ra} Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Normalmente, el óxido inorgánico comprende oxígeno y por lo menos un
5 elemento que se selecciona a partir de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Los ejemplos apropiados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden utilizar en el
10 óxido sólido químicamente tratado de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , Bi_2O_3 , CdO , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y
15 combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar en el soporte-activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-dióxido de titanio, sílice-dióxido de zirconio, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-dióxido de titanio, alúmina-dióxido de zirconio, aluminato
20 de zinc y similares.

En un aspecto de esta invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con por lo menos un componente ávido de electrones,
25 típicamente una fuente de anión ávido de electrones.

Ref

Además, el material de óxido sólido se trata químicamente, de manera opcional, con un ión metálico, después se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o impregnado con metal. De manera

5 alternativa, un material de óxido sólido y una fuente de anión ávido de electrones se ponen en contacto y se calcinan en forma simultánea. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con un componente ávido de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión

10 ávido de electrones, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre el otro, y similares. Típicamente, después de cualquier método para poner en contacto, se calcina la mezcla contactada del compuesto de óxido, anión ávido de

15 electrones, y opcionalmente el ión metálico.

El componente ávido de electrones utilizado para tratar el óxido es cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido después del tratamiento. En un aspecto, el componente ávido de

20 electrones es un anión ávido de electrones obtenido a partir de una sal, un ácido, u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o precursor para dicho anión. Los ejemplos de aniones ávidos de electrones incluyen, pero no se limitan a,

25 sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro,

df

fluorosulfato, fluoroborato, sulfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorolitanato, trifluoroacetato, tritlato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden utilizar en la presente invención, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes para estos aniones ávidos de electrones.

Quando el componente ávido de electrones comprende una sal de un anión que atraiga electrones, el contraión o catión de dicha sal se puede seleccionar a partir de cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga de regreso al ácido durante la calcinación. Los factores que gobiernan la idoneidad de la sal particular para que sirva como una fuente para el anión ávido de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento iónico entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes apropiados en la sal del anión ávido de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, triálquilamonio, tetra-alquilamonio, tetra-alquifosfonio, H^+ , $[H(OH)_3]^+$, y similares.

Además, se pueden utilizar combinaciones de uno o

127

más aniones ávidos de electrones diferentes, en proporciones variables, para ajustar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Se pueden poner en contacto combinaciones de componentes ávidos de electrones con el material de óxido en forma simultánea o individualmente, y en cualquier orden que permita la acidez deseada del óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es utilizar dos o más compuestos de fuente de anión ávido de electrones en dos o más pasos separados de contacto. Por lo tanto, un ejemplo de dicho procedimiento mediante el cual se prepara un óxido sólido químicamente tratado es el siguiente: se pone en contacto un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, con un primer compuesto de fuente de anión ávido de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla se calcina después, la primera mezcla calcinada se pone en contacto después con un segundo compuesto de fuente de anión ávido de electrones para formar una segunda mezcla, seguido por calcinación de la segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primero y segundo compuestos de fuente de anión ávido de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque éstos pueden ser el mismo compuesto.

En un aspecto de la invención, el soporte-

12/3

activador de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se puede producir utilizando un procedimiento que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente de anión ávido de electrones para formar una primera mezcla; y

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

En otro aspecto de esta invención, el soporte-activador de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se produce utilizando un procedimiento que comprende:

1) poner en contacto por lo menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto de fuente de anión ávido de electrones para formar una primera mezcla;

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

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

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte-activador de óxido sólido. Por lo tanto, el soporte-activador de óxido sólido algunas veces se conoce simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

Otro aspecto de esta invención es producir o

129

formar el óxido sólido químicamente tratado poniendo en contacto por lo menos un óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente de anión ávido de electrones, en el cual dicho por lo menos un compuesto de óxido sólido se
5 calcina antes, durante o después de entrar en contacto con la fuente de anión ávido de electrones, y en el cual, opcionalmente, existe una ausencia sustancial de aluminóxanos, organoboratos, y/o compuestos iónicos ionizantes.

10 En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido se trata y se seca, éste se puede calcinar posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se efectúa en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una
15 temperatura de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se efectúa a una temperatura de aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 800°C y en otro aspecto, la
20 calcinación se efectúa a una temperatura de aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 700°C. Incluso en otro aspecto, la calcinación se efectúa de aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 50 horas, y en otro aspecto la calcinación se efectúa, de aproximadamente 1 horas hasta
25 aproximadamente 20 horas. Incluso en otro aspecto, la

calcinación se puede efectuar de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 550°C.

Además, se puede utilizar cualquier tipo de ambiente apropiado durante la calcinación. En términos generales, la calcinación se efectúa en una atmósfera oxidante, tal como aire. De manera alternativa, se puede utilizar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la presente invención, el componente de óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.1 cm³/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cm³/g, e incluso en otro aspecto, mayor de aproximadamente 1.0 cm³/g. Incluso en otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área de superficie de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área de superficie de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 800 m²/g, e incluso en otro aspecto, de aproximadamente 250 hasta aproximadamente 600 m²/g.

El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ión halogenuro o ión sulfato, o una

combinación de aniones, y opcionalmente se puede tratar con un ión metálico, después se calcina para proveer el óxido sólido químicamente tratado en forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido se
5 trata con una fuente de sulfato, denominada un agente para sulfatación, una fuente de ión cloruro, denominada un agente para cloración, una fuente de ión fluoruro, denominada un agente para fluoración, o una combinación de los mismos, y se calcina para proveer el activador de óxido
10 sólido. En otro aspecto, los soportes-activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice alúmina sulfatada; sílice-dióxido
15 de zirconio bromada, sílice-dióxido de zirconio clorada; sílice-dióxido de zirconio fluorada; sílice-dióxido de zirconio sulfatada; una arcilla con estructura en columna o galería (pillared clay) tal como una montmorilonita con estructura en galería, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada, u otros
20 aluminofostatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los soportes-activadores se puede tratar opcionalmente con un ión metálico.

25 En un aspecto de esta invención, el óxido sólido

132

químicamente tratado comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, por lo tanto se agrega una fuente de ión fluoruro al óxido mediante tratamiento con un agente para fluoración. Incluso en otro aspecto, se puede
5 agregar ión fluoruro al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente apropiado tal como alcohol o agua, incluyendo, pero sin limitarse a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes para
10 fluoración que se pueden utilizar en esta invención 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
15 de amonio (NH_4PF_6), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se puede utilizar bifluoruro de amonio NH_4HF_2 como el agente para fluoración, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el
20 óxido sólido se puede tratar con un agente para fluoración durante el paso de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente para fluoración que pueda entrar en contacto completamente con el óxido sólido durante el paso de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes para
25 fluoración descritos previamente, se pueden utilizar

agentes para fluoración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes para fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor como tal cuando el óxido sólido se trata con flúor durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente para fluoración es vaporizar el agente para fluoración en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado, por lo tanto se agrega una fuente de ión cloruro al óxido mediante tratamiento con un agente para cloración. El ión cloruro se puede agregar al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente apropiado. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente para cloración durante el paso de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente para cloración que pueda servir como una fuente de cloruro y que entre en contacto completamente con el óxido durante el paso de calcinación. Por ejemplo, se pueden utilizar

agentes para cloración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes para cloración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, 5 diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También se puede utilizar cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro por sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto 10 el óxido con el agente para cloración es vaporizar un agente para cloración en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En un aspecto, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido 15 generalmente es de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50% en peso, en el cual los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice alúmina, antes de calcinar. En otro aspecto, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 20 aproximadamente 3 hasta aproximadamente 25% en peso, y en otro aspecto, de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20% en peso. Una vez impregnado con el halogenuro, el óxido halogenado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica incluyendo, pero sin limitarse a, 25 filtración por succión seguido por evaporación, secado al

vacío, secado por aspersión, y similares, aunque también es posible iniciar el paso de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina utilizada para preparar la
5 sílice-alúmina tratada puede tener un contenido de alúmina de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 50%, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina
10 puede ser de aproximadamente 10% hasta aproximadamente 30% de alúmina en peso. Incluso en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina. La sílice-dióxido de
15 titanio, como la utilizada en la presente invención, puede tener un contenido de titanio de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 20%, y en otro aspecto, el contenido de titanio puede ser de aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10% de titanio en peso. Incluso en otro
20 aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender dióxido de titanio sin sílice y en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin dióxido de titanio. La sílice-dióxido de zirconio, como la utilizada en la presente invención, puede tener un
25 contenido de zirconio de aproximadamente 2% hasta

aproximadamente 35%, y en otro aspecto, el contenido de zirconio puede ser de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 20%. Incluso en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender dióxido de zirconio sin sílice y en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin dióxido de zirconio.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como alúmina o sílice alúmina, en forma de un sólido particulado. De manera opcional, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ión metálico para que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma mediante un procedimiento en el cual la alúmina se trata con una fuente de sulfato, que se selecciona, por ejemplo, a partir de, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se puede efectuar formando una suspensión de la alúmina en un solvente apropiado tal como alcohol o agua, al cual se agrega la concentración deseada del agente para sulfatación. Los solventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ión sulfato presente antes de

calcinar generalmente es de aproximadamente 0.5 partes en peso hasta aproximadamente 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso aproximadamente de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación generalmente es de aproximadamente 1 parte en peso hasta aproximadamente 50 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso aproximadamente de óxido sólido, e incluso en otro aspecto, de aproximadamente 5 partes en peso hasta aproximadamente 30 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso aproximadamente de óxido sólido. Estas relaciones en peso se hacen en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por succión seguido por evaporación, secado al vacío, secado por aspersión, y similares, aunque es también posible iniciar el peso de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente ávido de electrones tal como halógeno o ión sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención se puede tratar opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas o compuestos que contengan metal. Estos compuestos se pueden agregar a, o impregnar sobre, el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte

en el metal con soporte después de calcinar. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido también puede comprender un metal que se selecciona a partir de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede utilizar zinc para impregnar el óxido sólido debido a que éste provee buena actividad catalizadora y bajo costo. El óxido sólido se puede tratar con sales de metal o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo en que el óxido sólido se trata con el anión ávido de electrones.

Además, se puede utilizar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contenga metal, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre el otro, y similares. Después de cualquier método de contacto, típicamente se calcina la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión ávido de electrones, y el ión metálico. De manera alternativa, se ponen en contacto un material de óxido sólido, una fuente de anión que atraiga electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal y se calcina simultáneamente.

Se han reportado varios procedimientos para

179

preparar soportes-activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, las patentes E.U.A Nos. 4,364,842, 4,364,854, 4,364,855, 4,397,765, 4,900,704, 4,444,962, 4,444,964, 4,444,965, 4,444,966, 4,504,638, 5 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,287, y 6,548,441, describen dichos métodos, cada una de las cuales se incorpora para referencia en la presente invención, en su totalidad.

10 El compuesto de metalloceno, el compuesto de organocromo, o una combinación de los mismos, se puede poner previamente en contacto con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido
15 sólido químicamente tratado. Una vez que la mezcla previamente contactada del compuesto de metalloceno, compuesto de organocromo, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido químicamente tratado, la composición que también comprende
20 al óxido sólido químicamente tratado se denomina la mezcla "post-contactada". Se puede dejar que la mezcla post-contactada permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes que se cargue dentro del reactor en el cual se va a efectuar el procedimiento de
25 polimerización.

149

El compuesto de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos con la fórmula:



en la cual (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^6) se selecciona a partir de alcóxido o arilóxido, de los cuales cualquiera tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, halogenuro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente. Los ejemplos de porciones (X^5) incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, n -butilo, sec -butilo, isobutilo , hexilo, y similares. En otro aspecto, (X^6) se puede seleccionar de manera independiente a partir de fluoro o cloro. Incluso en otro aspecto, (X^6) puede ser cloro.

10
15

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está restringido a ser un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos de sesquihalogenuro u otros compuestos de cúmulo de organoaluminio.

20

En términos generales, los ejemplos de organoaluminio que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de

25

142

trialquilaluminio, compuestos de halogenuro de
dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de
dialquilaluminio, compuestos de hidruro de
dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los
5 ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que
son útiles en esta invención incluyen, pero no se limitan
a: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA);
tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio;
tributilaluminio; hidruro de disobutilaluminio; tri-
10 isobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

En un aspecto, la presente invención comprende
poner en contacto el compuesto de metalloceno, el compuesto
de organocromo, o una combinación de los mismos con por lo
menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de
15 olefina para formar una mezcla previamente contactada,
antes de poner en contacto esta mezcla previamente
contactada con el soporte-activador de óxido sólido para
formar el catalizador activo. Cuando la composición de
catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque
20 no necesariamente, una porción del compuesto de
organoaluminio se agrega a la mezcla previamente contactada
y otra porción del compuesto de organoaluminio se agrega a
la mezcla post contactada que se prepara cuando la mezcla
previamente contactada se pone en contacto con el activador
25 de óxido sólido. Sin embargo, se puede utilizar todo el

142

compuesto de organoaluminio para preparar el catalizador ya sea en el paso de pre-contacto o de post contacto. De manera alternativa, todos los componentes de catalizador se pueden poner en contacto en un solo paso.

5 Además, se puede utilizar más de un compuesto de organoaluminio, ya sea en el paso de pre-contacto o de post-contacto. Cuando se agrega un compuesto de organoaluminio en pasos múltiples las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente
10 invención incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado tanto en la mezcla previamente contactada como en la mezcla post-contactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen las
15 cantidades totales de compuestos de organoaluminio, sin considerar si se utiliza o no un solo compuesto de organoaluminio, o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, trietilaluminio (TEA) o tri-isobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos utilizados en esta
20 invención.

Co-catalizadores opcionales

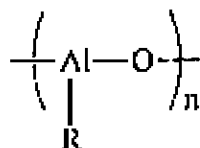
Co-catalizador de aluminóxano opcional

Un aspecto de la invención abarca una composición
25 de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de

144

145
metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, por lo menos un compuesto de organoaluminio, y, opcionalmente, un co-catalizador de aluminoxano. Los aluminoxanos también se
5 conocen como poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) u organoaluminoxanos. Los otros componentes de catalizador típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un solvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede utilizar cualquier solvente que sea sustancialmente
10 inerte a los reactivos, intermediarios, y productos del paso de activación. La composición de catalizador formada de esta manera se puede recolectar utilizando métodos conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo pero sin limitarse a filtración, o la composición de catalizador
15 se puede introducir dentro del reactor de polimerización sin que se aisle.

El compuesto de aluminoxano de esta invención es un compuesto de aluminio oligomérico, en el cual el compuesto de aluminoxano puede comprender estructuras
20 lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de jaula, o típicamente mezclas de las tres. Los compuestos de aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:

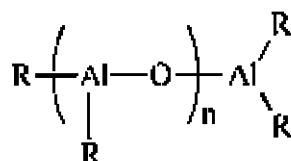


pet

en la cual

R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 hasta aproximadamente 10 quedan abarcados por esta invención. La porción $(AlRO)_n$ mostrada en la presente invención también constituye la unidad repetitiva en un aluminoxano lineal. Por lo tanto, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:

10



en la cual

R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 hasta aproximadamente 50, también quedan abarcados por esta invención.

Además, los aluminoxanos también pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $R^a_{3n+2}R^b_mAl_4mO_{3m}$, en la cual m es 3 ó 4 y "a" es $= n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; en la cual $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de aluminio coordinados, $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^a representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo formador de puente; en la cual R es un

alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Por lo tanto, los aluminóxanos que pueden servir como co-catalizadores opcionales en esta invención se representan en términos generales mediante fórmulas tales como $(R-Al-O)_n$, $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y similares, en las cuales el grupo R típicamente es un alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo en las cuales n típicamente representa un número entero de 1 a 50 aproximadamente. Por ejemplo, los compuestos de aluminóxano de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, L-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o cualquier combinación de los mismos.

Aunque los organoaluminóxanos con tipos diferentes de grupos R quedan abarcados por la presente invención, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, o isobutilaluminóxano son co catalizadores opcionales típicos utilizados en las composiciones de catalizador de esta invención. Estos aluminóxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o tri isobutilaluminio,

146

148

respectivamente, y algunas veces son referidos como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del campo de la invención utilizar un
5 aluminoxano en combinación con un triisquilaluminio, tal como se describe en la patente E.U.A. No. 4,794,096, la cual se incorpora en la presente invención para referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de
10 n en las fórmulas de aluminoxano $(R-Al-O)_n$ y $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y de preferencia n es por lo menos 3 aproximadamente. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, almacene, y utilice el organoaluminoxano, el valor de n puede ser variable dentro de una sola muestra de aluminoxano, y dicha
15 combinación de organoaluminoxanos está comprendida en los métodos y composiciones de la presente invención.

Durante la preparación de la composición de catalizador de esta invención que comprende un aluminoxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminoxano
20 al metaloceno en la composición normalmente es de 1:10 aproximadamente hasta 100,000:1 aproximadamente. En un aspecto, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metaloceno en la composición normalmente es de aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 15,000:1. La
25 cantidad de aluminoxano opcional agregado a una zona de

148

polimerización es una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0.01 mg/L hasta aproximadamente 1000 mg/L, de aproximadamente 0.1 mg/L hasta aproximadamente 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L hasta aproximadamente 50 mg/L.

5 Los organoaluminóxanos se pueden preparar utilizando varios procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes E.U.A. Nos. 3,242,029 y 4,808,561, cada una de las cuales se incorpora
10 para referencia en la presente invención, en su totalidad. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es el siguiente. Se puede hacer reaccionar agua, la cual está disuelta en un solvente orgánico inerte, con un compuesto de alquilaluminio tal como AlR_3 para formar el compuesto de
15 organoaluminóxano deseado. Aunque sin pretender estar limitado a esta afirmación, se cree que este método de síntesis permite obtener una mezcla de especies de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ tanto lineales como cíclicas, de las cuales ambas quedan abarcadas por esta invención. De manera
20 alternativa, se pueden preparar organoaluminóxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

149

El co-catalizador de organozinc opcional

Un aspecto de la invención abarca una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, por lo menos un compuesto de organoaluminio, y, opcionalmente, un co-catalizador de organozinc. El co-catalizador de organozinc utilizado en la presente invención se selecciona a partir de un compuesto con la siguiente fórmula:



en la cual (X^7) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^8) se selecciona a partir de un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, halogenuro, o hidruro. Por ejemplo, los co-catalizadores de organozinc opcionales incluyen, pero no se limitan a, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsililmetil)zinc, y similares, incluyendo cualesquiera combinaciones de los mismos.

20

El co-catalizador de organoboro opcional

Un aspecto de la invención abarca una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, por lo menos

139

un compuesto de organoaluminio, y, opcionalmente, un co-catalizador de organoboro.

El compuesto de organoboro comprende compuestos de boro neutros, sales borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoro-organoboro, un compuesto de fluoro-organoborato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoro-organoboro o fluoro-organoborato conocido en la técnica. El término compuestos de fluoro-organoboro tiene su significado usual para referirse a compuestos neutros de la forma RY_3 . El término compuesto de fluoro-organoborato también tiene su significado usual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoro-organoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, en la cual Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, típicamente se hace referencia a los compuestos de fluoro-organoboro y fluoro-organoborato colectivamente mediante compuestos de organoboro, o mediante cualquier nombre según lo requiera el contexto.

Los ejemplos de compuestos de fluoro-organoborato que se pueden utilizar como co-catalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de

150

trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoro-organoboro que se pueden utilizar como co-catalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)bora, tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil)bora, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

10 Aunque sin pretender estar limitado a la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoro-organoborato y fluoro-organoboro, y compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en patente E.U.A. No. 5,919,983, la cual se incorpora en la presente invención para referencia en su totalidad.

En términos generales, en esta invención se puede utilizar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. En un aspecto, la relación molar de compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno en la composición es de aproximadamente 0.1:1 hasta aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoro-organoboro o fluoro-organoborato utilizado como un co-catalizador para el metaloceno está en un intervalo de aproximadamente 0.5

25

151

moles hasta aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metalloceno. En otro aspecto de la presente invención, la cantidad de compuesto de fluoro-organoboro o fluoro-organoborato utilizado como un co-catalizador para el metalloceno está en un intervalo de aproximadamente 0.8 moles hasta aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metalloceno.

El co-catalizador de compuesto iónico ionizante

10 opcional

Un aspecto de la invención abarca una composición de catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, por lo menos un compuesto de organoaluminio, y, opcionalmente, co-catalizador de compuesto iónico ionizante. Los ejemplos de compuesto iónico ionizante se describen en las patentes E.U.A. Nos. 5,576,259 y 5,807,938, cada una de las cuales se incorpora en la presente invención para referencia, en su totalidad.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para incrementar la actividad de la composición de catalizador. Aunque sin estar limitado a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el primero, segundo, o ambos

152

compuestos de metalloceno y convertir los metallocenos en compuestos de metalloceno catiónicos. De nuevo, sin pretender estar limitado a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un
5 compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando de tipo η^5 -alcadienilo tal como (X^3) o (X^4) del metalloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador sin tomar en cuenta si éste ioniza o no al metalloceno, sustrae
10 un ligando (X^3) o (X^4) en una manera tal para formar un par iónico, debilita el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en los metallocenos, simplemente se coordina a un ligando (X^3) o (X^4) , o cualesquiera otros mecanismos mediante los cuales pueda ocurrir la activación.

15 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active al metalloceno únicamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad incrementada de la composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de
20 catalizador que no comprende ningún compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m
25 tolil)borato de tri(n-butil)-amonio, tetrakis(2,4-dimetil)-

153

- borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)-amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
- 5 tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio,
- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-
- 15 bis(trifluoro-metil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio,
- 20 tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-
- 25 dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-

154

dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio,
 tetrakis(pentafluoro-fenil)borato de sodio,
 tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de
 sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-
 5 dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis-(3,5-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio,
 tetrakis-(pentafluorofenil)borato de potasio,
 tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato
 de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio,
 10 tetrakis(2,4-dimetil-fenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoro-borato de
 potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio,
 15 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(p-tolil)-aluminato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio,
 20 tetrakis(3,5-dimetil-fenil)aluminato de N,N-
 dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de
 N,N dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de
 trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de
 25 trifenilcarbenio, tetrakis(3,5 dimetilfenil)aluminato de

trifenilcarbenio, tetrakis-(pentafluorofenil)aluminato de
trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio,
tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-
dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-
5 dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluoro-
fenil)aluminato de tropilio,
tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis-
(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-
10 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-
dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de
litio, tetrakis(pentafluoro-fenil)aluminato de sodio,
tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)-
aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio,
15 tetrakis(2,4-dimetilfenil)-aluminato de sodio,
tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoro-
aluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de
potasio, tetrakis-(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-
tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de
20 potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio,
tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio,
tetrafluoroaluminato de potasio, o cualquier combinación de
los mismos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no
está limitado a los mismos en la presente invención.

El monómero de olefina

Los reactantes insaturados que son útiles en los procedimientos de polimerización con composiciones de catalizador y procedimientos de esta invención típicamente incluyen compuestos de olefina que tienen de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y tienen por lo menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización utilizando una olefina individual tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con por lo menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad importante de etileno (>50 por ciento molar) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento molar), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener de tres hasta 20 átomos de carbono aproximadamente en su cadena molecular.

Se pueden utilizar en esta invención olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, (a) terminal, internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta invención incluyen, pero no

158

se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1
buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1
penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno,
3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los
5 cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los
cinco decenos normales, y mezclas de cualesquiera dos o más
de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que
incluyen pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno,
norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden
10 polimerizar como se describió anteriormente.

Cuando se desea un copolímero, el monómero de
etileno se puede copolimerizar con un comonómero. Los
ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a,
propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno,
15 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, 1-hepteno, los cuatro octenos
normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos
normales. En otro aspecto, el comonómero se puede
20 seleccionar a partir de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-
octeno, 1 deceno, o estireno.

La cantidad de comonómero que se introduce dentro
de una zona de reacción para producir el copolímero es
generalmente de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente
25 10 por ciento en peso de comonómero tomando como base el

100
peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de comonómero, e incluso en otro aspecto, de 5 aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 4 por ciento en peso de comonómero tomando como base el peso total del monómero y comonómero. De manera alternativa, se puede utilizar una cantidad suficiente para obtener las concentraciones en peso antes descritas, en el copolímero 10 producido.

Sin pretender estar limitado a esta teoría, en caso que se utilicen olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como los reactantes, se cree que el impedimento estérico puede dificultar y/o desacelerar el 15 procedimiento de polimerización. Por lo tanto, no se espera que la(s) porción(es) ramificada(s) y/o cíclica(s) de la olefina a la que se le eliminan algunos de los dobles enlaces carbono-carbono dificulte la reacción en la manera en que los mismos sustituyentes de la olefina situados más 20 cercanos al doble enlace carbono-carbono lo harían. En un aspecto, por lo menos un reactante para las composiciones de catalizador de esta invención es etileno, de modo que las polimerizaciones pueden ser homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, 25 terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no

194

sustituida diferente. Además, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden utilizar en la polimerización de compuestos de diolefina, incluyendo pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y
5 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición de catalizador

Esta invención abarca una composición de catalizador que comprende el producto de contacto de un
10 compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención abarca métodos para elaborar la composición de catalizador que abarcan poner en contacto un compuesto de
15 metalloceno, un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En este aspecto, se obtiene una composición de catalizador activa cuando los componentes de catalizador se ponen en contacto
20 en cualquier secuencia u orden.

En otro aspecto de esta invención, el compuesto de metalloceno, el compuesto de organocromo, o ambos se pueden poner previamente en contacto de manera opcional con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de
25 olefina a ser polimerizado, y un co-catalizador de

organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla previamente contactada con el óxido sólido químicamente tratado. En un aspecto, el primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto o compuestos de metalloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio típicamente varía de aproximadamente 0.1 horas hasta aproximadamente 24 horas, y de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 1 hora. También son típicos tiempos de pre-contacto de aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 30 minutos.

Incluso en otro aspecto de esta invención, una vez que la mezcla previamente contactada del compuesto de metalloceno, compuesto de organocromo, monómero de olefina, y co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido químicamente tratado, esta composición (que comprende también el óxido sólido químicamente tratado) se denomina la mezcla post-contactada. Opcionalmente, se puede dejar que la mezcla post-contactada permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. En un aspecto, los tiempos de post-contacto entre la mezcla previamente contactada y el óxido sólido químicamente tratado puede variar en tiempo desde aproximadamente 0.1 horas hasta aproximadamente 24 horas.

161

En otro aspecto, por ejemplo, son típicos tiempos de post-contacto de aproximadamente 0.1 horas hasta aproximadamente 1 hora.

En un aspecto, el compuesto de metalloceno, compuesto de organocromo, y óxido sólido tratado se ponen en contacto entre sí, durante aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 24 horas, a temperaturas de aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 200°C para formar una mezcla previamente contactada. Esta mezcla se pone en contacto después con el compuesto de organoaluminio para formar una mezcla post-contactada.

El paso de pre-contacto, el paso de post-contacto, o ambos pueden incrementar la productividad del catalizador en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin pre-contacto o post-contacto. Sin embargo, no se requiere de ninguno del paso de pre-contacto ni del paso de post-contacto para esta invención.

La mezcla post-contactada se puede calentar a una temperatura y durante un periodo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla previamente contactada y el óxido sólido químicamente tratado, de modo tal que una porción de los componentes de la mezcla pre-contactada se inmovilice, adsorba, o deposite sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla post-contactada se

164

puede calentarse a una temperatura entre aproximadamente 10°C y 200°C aproximadamente. Son típicas temperaturas entre aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 95°C si acaso se calienta la mezcla.

5 En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado se calcina a una temperatura de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 100 horas. El óxido sólido químicamente tratado, calcinado, se pone
10 después en contacto con por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un organoaluminio, y por lo menos un monómero de olefina para formar una mezcla post-contactada.

La relación molar del compuesto de metalloceno al
15 compuesto de organocromo puede ser de aproximadamente 100:1 hasta aproximadamente 1:100. En otro aspecto la relación molar del compuesto de metalloceno al compuesto de organocromo puede ser de aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:10, o de aproximadamente 5:1 hasta
20 aproximadamente 1:5.

La relación molar del compuesto de metalloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:100 hasta aproximadamente 1:1. En otro aspecto, la relación molar del compuesto de metalloceno al compuesto de
25 organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:100 hasta

aproximadamente 1:5, y en otro aspecto, de aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:10. Estas relaciones molares reflejan la relación de la cantidad total del compuesto de metaloceno a la cantidad total del compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla pre-contactada como en la mezcla post-contactada combinadas.

Cuando se utiliza un paso de pre-contacto, generalmente, la relación molar de monómero de olefina a compuesto de metaloceno combinado en la mezcla pre contactada puede ser de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1000, o de aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:100.

En un aspecto adicional de esta invención, la relación en peso del compuesto de metaloceno al óxido sólido químicamente tratado puede ser de aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 0.0001:1. Incluso en otro aspecto de esta invención, la relación en peso del compuesto de metaloceno al óxido sólido químicamente tratado puede ser de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 0.001:1, y en otro aspecto, de aproximadamente 0.1:1 hasta aproximadamente 0.001:1.

La relación en peso del óxido sólido químicamente tratado al compuesto de organoaluminio puede variar de aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100:1. En otro aspecto, la relación en peso del óxido sólido químicamente

tratado al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 100:1, e incluso en otro aspecto, de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1.

5 La cantidad de organoaluminio varía de aproximadamente 0.01 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm en peso tomando como base el peso del diluyente. En otro aspecto, el organoaluminio varía de aproximadamente 0.1 ppm hasta aproximadamente 500 ppm en peso tomando como base el
10 peso del diluyente, o de aproximadamente 1 ppm hasta aproximadamente 150 ppm. La relación del óxido sólido químicamente tratado al diluyente es de aproximadamente 1:1,000,000 a 1:1000. La cantidad de compuesto de metaloceno varía desde 0.001 ppm hasta aproximadamente 100
15 ppm en peso tomando como base el peso del diluyente, o desde aproximadamente 0.1 ppm hasta 50 ppm, o, en otro aspecto, de 0.1 ppm a 10 ppm.

Los aluminóxanos no son requeridos para formar la composición de catalizador descrita en la presente
20 invención, una característica que permite costos de producción de polímeros más bajos. Por consiguiente, la presente invención puede utilizar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un óxido sólido químicamente tratado en ausencia de aluminóxanos. Aunque sin pretender
25 estar limitado a la teoría, se cree que los compuestos de

organoaluminio probablemente no activan al catalizador de metalloceno en la misma manera que un organocaluminoxano.

De manera adicional, no se requieren compuestos de borato costosos o $MgCl_2$ para formar la composición de catalizador de esta invención, aunque se pueden utilizar opcionalmente aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organozinc, $MgCl_2$, o cualquier combinación de los mismos en la composición de catalizador de esta invención. Además, en un aspecto, se pueden utilizar co-catalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organozinc, o cualquier combinación de los mismos como co-catalizadores con el compuesto de metalloceno, ya sea en presencia o en ausencia del óxido sólido químicamente tratado, y ya sea en presencia o ausencia de los compuestos de organoaluminio.

La actividad catalítica de la composición de catalizador de esta invención típicamente es mayor o igual a 100 gramos aproximadamente de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado $gP/(gCTS0 \cdot hora)$). En otro aspecto, la composición de catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor o igual a 200 $gP/(gCTS0 \cdot hora)$ aproximadamente, y en otro aspecto, una actividad mayor o igual a 100 $gP/(gCTS0 \cdot hora)$ aproximadamente. Esta actividad

166

se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, utilizando isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C, y una presión de etileno de aproximadamente 38.665 kg/cm². El reactor no
5 debe tener sustancialmente indicación alguna de cualquier incrustación de pared, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento después de hacer estas mediciones.

Utilidad de la composición de catalizador en
10 procedimientos de polimerización

Las polimerizaciones utilizando los catalizadores de esta invención se pueden efectuar en cualquier manera conocida en la técnica. Dichos procedimientos que pueden polimerizar monómeros en polímeros incluyen, pero no se
15 limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y combinaciones de reactor múltiple de las mismas. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que
20 contengan olefina. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor agitado para un procedimiento intermitente, o la reacción se puede efectuar continuamente en un reactor de bucle o en un reactor agitado continuo. Típicamente, las polimerizaciones descritas en la presente invención se
25 efectúan utilizando un procedimiento de polimerización en

suspensión en una zona de reacción de bucle. Los diluyentes apropiados utilizados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. El
5 término "diluyente" tal como se utiliza en esta descripción no necesariamente significa un material inerte, debido a que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al procedimiento de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que se pueden
10 utilizar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente, se utiliza isobutano como el diluyente en una polimerización en suspensión. Los ejemplos de esta tecnología se encuentran
15 en las patentes E.U.A Nos. 4,424,341; 4,501,885; 4,613,484; 4,737,280; y 5,597,892; cada una de las cuales se incorpora para referencia en la presente invención, en su totalidad.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención pueden comprender por lo menos un
20 sistema de abastecimiento de materia prima, por lo menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes de catalizador, por lo menos un sistema de reactor, por lo menos un sistema de recuperación de polímeros o cualquier combinación apropiada de los mismos. Los reactores
25 apropiados para la presente invención también pueden

comprender cualquiera, o una combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado de diluyente, o un sistema de control. Dichos reactores pueden
5 comprender el retiro continuo y reciclado directo de catalizador, diluyente, y polímero. En términos generales, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción
10 continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

En un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores son
15 conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un bucle individual o una serie de bucles. Los reactores de bucle múltiple pueden comprender bucles tanto verticales como horizontales. La polimerización en suspensión se puede
20 efectuar en un solvente orgánico que pueda dispersar al catalizador y polímero. Los ejemplos de solventes apropiados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano, e isobutano. El monómero, solvente, catalizador y cualquier comonómero se alimentan continuamente a un reactor de bucle
25 en donde se presenta la polimerización. La polimerización

puede ocurrir a temperaturas y presiones bajas. El efluente del reactor se puede purgar para remover la resina sólida.

Incluso en otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través del lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones de polimerización. El sistema de reciclado se puede extraer después del lecho fluidizado y reciclar de regreso al reactor. En forma simultánea, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede agregar monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase de gas pueden comprender un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa y en pasos múltiples de olefinas, en los cuales las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización de fase gaseosa independientes al tiempo que se alimenta un polímero que contiene catalizador que se forma en una primera zona de polimerización hacia una segunda zona de polimerización.

Incluso en otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden elaborar polímeros mediante iniciación con radicales libres, o utilizando los

catalizadores típicamente empleados para polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las cuales se agregan monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser
5 arrastrado en un flujo gaseoso inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden ser arrastrados en un flujo gaseoso e introducidos en la otra zona del reactor. Los flujos de gas se mezclan entre sí para polimerización.
10 Se pueden emplear calor y presión en forma apropiada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en
15 solución, el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación apropiada u otros medios. Se puede utilizar un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede llevar a la fase de vapor para
20 que entre en contacto con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia de un material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que dan como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede
25 utilizar agitación durante la polimerización para obtener

128

un mejor control de temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes a través de toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización se puede efectuar en forma intermitente, o en una manera continua. El reactor puede comprender una serie de por lo menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

En un aspecto adicional de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados conectados entre sí mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización hacia el segundo reactor. Las condiciones de polimerización descadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. De manera alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor hacia reactores subsiguientes para polimerización continua. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero sin limitarse a, reactores de bucle múltiple, reactores de gas múltiples, una combinación

de reactores de buelo y gas, una combinación de reactores de auto-clave o reactores de solución con reactores de gas o bucles, reactores de solución múltiples, o reactores de autoclave múltiples.

5 La temperatura de polimerización para esta invención típicamente varía desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 280°C, con una temperatura de reacción de polimerización que más típicamente funciona entre 70°C aproximadamente a 110°C aproximadamente.

10 La reacción de polimerización típicamente se presenta en una atmósfera inerte, es decir, en una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno y bajo condiciones sustancialmente anhidras, por lo tanto, en ausencia de agua a medida que comienza la reacción. Por lo
15 tanto, típicamente se utiliza en el reactor de polimerización una atmósfera inerte, seca, por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco.

 La presión de reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no afecte de manera adversa la
20 reacción de polimerización, y ésta típicamente se efectúa a una presión mayor que las presiones de pre-tratamiento. En términos generales, las presiones de polimerización van desde presión atmosférica aproximadamente hasta 70.3
 kg/cm², de manera más típica desde aproximadamente 3.515
25 kg/cm² hasta 56.24 kg/cm². Además, se puede utilizar

hidrógeno en el procedimiento de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

Después que se producen los polímeros, estos se pueden configurar en varios artículos, incluyendo pero sin limitarse a, contenedores domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tubos, geomembranas, y revestimientos. Varios procedimientos pueden formar estos artículos. Normalmente, se agregan aditivos y modificadores al polímero con el fin de proveer los efectos deseados. Mediante el uso de la invención descrita en la presente, los artículos probablemente se pueden producir a un costo más bajo, al tiempo que se conservan la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metalloceno organocromo.

15

Comparación de resinas de catalizador de metalloceno, organocromo, y metalloceno-organocromo

La figura 1 ilustra las poli-dispersidades de resinas obtenidas a partir de un catalizador de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio (ejemplo 4), un catalizador de dicumeno-cromo (ejemplo 3), y una combinación de catalizador de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio/dicumeno-cromo (ejemplo 5). Como se observa en la figura 1, la resina producida con metalloceno (ejemplo 4) presenta una distribución de peso

20

25

124

molecular más estrecha, mientras que el control de resina
producido con organocromo (ejemplo 3) presenta la
distribución de peso molecular más amplia. En comparación,
la resina producida con metalloceno-organocromo (ejemplo 5)
5 presenta una distribución de peso molecular intermedia. La
resina producida con metalloceno-organocromo se caracteriza
por un índice de fusión de carga elevada (HLMI) de
aproximadamente 0.275 g/10 minutos y una poli-dispersidad
de aproximadamente 64.5. La figura 1 muestra que la
10 combinación de catalizador de metalloceno-organocromo
contiene elementos de ambos precursores. La resina de
metalloceno-organocromo muestra un pico elevado central
proveniente del componente de metalloceno, y colas amplias
en ambos lados de PM alto y bajo provenientes del
15 componente de cromo.

La figura 2 ilustra las poli-dispersidades de
resinas obtenidas a partir de un catalizador de dicloruro
de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio (ejemplo 4), un
catalizador de cromoceno (ejemplo 7), y una combinación de
20 catalizador de dicloruro de bis(n-butilciclo
pentadienil)zirconio/cromoceno (ejemplo 8). La figura 2
muestra que la combinación de catalizador de metalloceno-
organocromo contiene elementos de ambos precursores. El
catalizador de cromoceno contribuye a la cola de peso
25 molecular alto de la resina producida con metalloceno-

175

organocromo.

Aunque se pueden utilizar cualesquiera métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente invención en la práctica o análisis de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente invención.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente invención quedan incorporadas en la misma para referencia con el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, las cuales se deben utilizar en conexión con la invención descrita en la presente invención. Las publicaciones discutidas anteriormente y a través de todo el texto se proveen únicamente por su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Ninguna sección de la presente invención se debe considerar como una admisión de que los inventores no tienen derecho a anteceder dicha descripción en virtud de la invención antecedente.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente invención, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros, regio isómeros, y estereoisómeros de conformación que puedan surgir a partir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los

enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo requiera el contexto.

La presente invención se ilustra de manera adicional mediante los siguientes ejemplos, los cuales no se deben considerar de ninguna manera como limitativos sobre el campo de la misma. Por el contrario, se debe entender claramente que se puede recurrir a algunos otros aspectos, modalidades, modificaciones, y equivalentes de las mismas, las cuales después de leer la descripción en la presente invención, se pueden hacer evidentes por sí mismas al experto en la técnica sin alejarse del alcance de la presente invención o del campo de las reivindicaciones anexas.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique otra manera, la síntesis y preparaciones descritas en la presente se efectúan bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los solventes se adquieren a partir de fuentes comerciales y se secan típicamente antes de ser utilizados. A menos que se especifique de otra manera, los reactivos se obtienen a partir de proveedores comerciales.

Métodos generales de pruebaDensidad

Se mide la densidad (g/cm^3) en una muestra moldeada por compresión, que se enfría a 15°C por hora aproximadamente, y se acondiciona durante 40 horas aproximadamente a temperatura ambiente de conformidad con ASTM D-1505-68 y ASTM D-1928 procedimiento C.

Índice de fusión

10 El índice de fusión (MI, $\text{g}/10 \text{ min}$) se mide de conformidad con ASTM D-1238, condición 190/2.16 (190°C , 2.16 kg).

Índice de fusión de carga alta

15 El índice de fusión de carga alta (HLMI, $\text{g}/10 \text{ min}$) se determina de conformidad con ASTM-D-1238, Condición 190/2.16 (190°C , 2.16 kg).

Peso molecular y distribución de peso molecular

20 Los datos de peso molecular (PM) y distribución de peso molecular se obtienen utilizando un cromatógrafo por permeación de gel Waters 150CV con triclorobenceno (TCB) como el solvente, con una velocidad de flujo de 1 ml/min a una temperatura de 140°C . Se utiliza 2,6-di-ter
25 butil-4-metilfenol (BHT) a una concentración de 1.0 g/L

170

como un estabilizador en el TCB. Se utiliza un volumen de
inyección de 220 litros con una concentración nominal de
polímero de 0.3 g/L (a temperatura ambiente). La disolución
de la muestra en TCB estabilizado se efectúa calentando a
5 una temperatura de 160 a 170°C durante 20 horas con
agitación suave ocasional. Se utilizan dos columnas Waters
HT-6E (7.8 x 300 mm). Las columnas se calibran con un
patrón de referencia de polietileno lineal amplio (resina
Marlex^G BHB 5003) para el cual se determina previamente el
10 peso molecular.

EJEMPLO 1

Preparación del soporte de sílice-alúmina fluorado

15 Se obtiene sílice-alúmina a partir de Grace
Davison, una división de W. R. Grace and Company, como MS
13-110 que contiene aproximadamente 13% de alúmina y
aproximadamente 87% de sílice. La sílice-alúmina tiene un
volumen de poro de aproximadamente 1.2 cm³/g y un área de
20 superficie de aproximadamente 450 m²/g. La sílice-alúmina
se impregna con aproximadamente 0.3 g de bifluoruro de
amonio por gramo del soporte. El bifluoruro de amonio se
aplica en forma de una solución acuosa. El polvo humedecido
resultante se seca durante 16 horas aproximadamente a 110°C
25 aproximadamente. Se colocan 10 g de la sílice alúmina

179

fluorada en un tubo de cuarzo de 4.445 cm equipado en el fondo con un disco de cuarzo concenricionado. Se supta aire o nitr6geno, que se seca haci6ndolo pasar a trav6s de una columna de tamices molcculares 13X, hacia arriba a trav6s
5 del disco a una velocidad lineal de 0.045 m³/hora aproximadamente hasta 0.051 m³/hora. Despu6s se enciende un horno el6ctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se eleva a 400°C/hora hasta 450°C aproximadamente y se mantiene a 450°C aproximadamente
10 durante 3 horas. La s6lice-al6mina fluorada calcinada se recolecta y almacena bajo nitr6geno seco.

EJEMPLO 2

Preparaci6n del catalizador de dicumeno-cromo

15

Se prepara s6lice-al6mina fluorada como se describe en el ejemplo 1. Se descubre que la s6lice-al6mina fluorada tiene un 6rea de superficie de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1.1 cm³/g. El
20 dicumeno cromo(0) se impregna sobre este soporte de s6lice-al6mina fluorada a partir de una soluci6n de heptano en una cantidad igual al 1% en peso de cromo tomando como base el peso del soporte. El heptano se evapora despu6s del soporte bajo una atm6sfera de nitr6geno fluido, mientras el
25 catalizador se calienta a 50°C aproximadamente.

EJEMPLO 3Corrida de polimerización utilizando el catalizador de
dicumeno-cromo

5 En un reactor de acero inoxidable de 2.2 litros
soco a 90°C aproximadamente se cargan 0.5827 g del
catalizador preparado como se describe en el ejemplo 2. El
reactor se equipa con un agitador marino que funciona a 400
rpm aproximadamente y está circundado por una camisa de
10 acero que contiene metanol hirviendo con una conexión a un
condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se
controla variando la presión de nitrógeno aplicada al
condensador y a la camisa, lo cual permite que el control
de temperatura esté dentro de 0.5°C aproximadamente. Se
15 deja que la corrida proceda a una presión de etileno de
aproximadamente 38.66 kg/cm² manométricos, una temperatura
de aproximadamente 90°C, utilizando isobutano como un
diluyente. A medida que se consume el etileno, se hace
fluir más etileno para mantener la presión. Se observa la
20 actividad registrando el flujo de etileno hacia el reactor
para mantener la presión establecida. Después del tiempo
permitido, se detiene el flujo de etileno y se despresuriza
lentamente el reactor y se abre para recuperar un polvo de
polímero granulado. En todos los casos el reactor está
25 limpio sin indicación de ninguna incrustación.

revestimiento en la pared u otra forma de envasamiento. El polvo de polímero se retira después y se pesa. Después que se despresuriza el reactor, se recuperan 83 gramos de polímero. Este polímero tiene un índice de fusión de cero y un HLMI de 5.83. La densidad es 0.9540 y el peso molecular (PM) es 948,000 g/mol. La poli-dispersidad es de 243.

EJEMPLO 4

Corrida de polimerización utilizando el catalizador de 10 dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio

La sílice-alúmina fluorada utilizada se prepara como se describe en el ejemplo 1. A un reactor de acero de 2.2 litros seco se cargan 0.1585 g de sílice-alúmina
15 fluorada seguido por 2 ml de solución al 0.5% en peso de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio en tolueno en peso. Se agrega una cantidad de 600 ml de isobutano, después 0.5 ml de trietilaluminio (1M en heptano), y finalmente otros 600 ml de isobutano. La
20 temperatura del reactor se eleva a 90°C y después se agrega etileno a 38.66 kg/cm² manométricos. Después de 1 hora se detiene la reacción como se indicó anteriormente y se recuperan 271 gramos de polietileno. El polímero tiene un índice de fusión de 0.21 y un índice de fusión de carga
25 alta de 3.48. La densidad es 0.9478 g/cm³. El peso

102

molecular (PM) es de 184,000 g/mol. y la poli-dispersidad (Mw/Mn) es de 2.7.

EJEMPLO 5

5 Corrida de polimerización utilizando la combinación de
catalizador de dicloruro de bis(n-
butilciclopentadienil)zirconio/dicumenol-cromo

En esta corrida, se cargan 0.2969 gramos de la
10 composición de catalizador preparada en el ejemplo 2 en un
reactor de acero de 2.2 litros seco, seguido por 2 ml de
una solución de tolueno que contiene aproximadamente 0.5%
de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio en
peso. Se agregan 600 ml de isobutano, después 0.5 ml de
15 trietilaluminio (1M en heptano), y finalmente otros 600 ml
de isobutano. La temperatura del reactor se eleva a 90°C y
después se agrega etileno a 38.66 kg/cm² manométricos.
Después de 87 minutos se detiene la reacción y se retiran
del reactor 58 g de polvo de polietileno seco. Este tiene
20 un índice de fusión de cero, un índice de fusión de carga
alta de 0.3, y una densidad de 0.9497. La densidad aparente
es de 0.393 g/cm³, aproximadamente el doble del valor usual
obtenido sin adición de cromo. Se encuentra que este
material tiene un peso molecular promedio en peso de
25 1,164,000 g/mol. y una poli-dispersidad (Mw/Mn) de 70.3.

183

EJEMPLO 6Preparación del catalizador de cromoceno

La sílice-alúmina fluorada utilizada se prepara
5 como se describe en el ejemplo 1. El cromoceno se impregna
sobre esta sílice-alúmina fluorada a partir de una solución
en heptano en una cantidad igual al 1% en peso de cromo
tomando como base el peso del soporte. El heptano se
evapora después del soporte bajo una atmósfera de nitrógeno
10 fluido, mientras que el catalizador se calienta a 50°C
aproximadamente.

EJEMPLO 7Corrida de polimerización utilizando el catalizador de
15 cromoceno

A un reactor de acero seco de 2.2 litros se
cargan 0.3200 g del catalizador preparado en el ejemplo 6.
La temperatura del reactor se eleva a 90°C y después se
agrega etileno a una presión de 30.66 kg/cm² manométricos.
20 Después de 48 minutos se retiran 10 g de PE del reactor.
Este polímero tiene índice de fusión cero y un índice de
fusión de carga alta cero. La densidad del polímero es
0.9411 g/cm³. Se encuentra que el polímero tiene un peso
molecular (PM) igual a 2,117,000 g/mol y una poli-
25 dispersidad (Mw/Mn) igual a 25.6.

194

EJEMPLO 8Corrida de polimerización utilizando el catalizador de
dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio/cromoceno

5 En esta corrida, se cargan 0.0819 g de la
composición de catalizador, preparada en el ejemplo 6, en
un reactor de acero de 2.2 litros seco, seguido por 2 ml de
una solución de tolueno que contiene aproximadamente 0.5%
de dicloruro de bis(n butilciclopentadienil)zirconio en
10 peso. Se agregan 600 ml de isobutano, después 0.5 ml de
triethylaluminio (1M en heptano), y finalmente otros 600 ml
de isobutano. La temperatura del reactor se eleva a 90°C y
después se agrega etileno a una presión de 38.66 kg/cm²
manométricas. Después de 61 minutos se detiene la reacción
15 y se retiran 66 gramos de polvo de polietileno seco del
reactor. El polímero tiene un índice de fusión de cero, un
índice de fusión de carga alta de 1.16, y una densidad de
0.9482 g/cm³. Se encuentra que el polímero tiene un peso
molecular (PM) igual a 412,000 g/mol y una poli-dispersidad
20 (Mw/Mn) igual a 8.4.

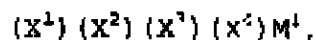
NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito el presente invento se considera como novedad y por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, caracterizada porque:

a) el compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de

fósforo, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^2) y (X^3) ;

5 en la cual (X^3) y (X^4) son de manera independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
10 sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo
15 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual (X^2) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
20 un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo
25 cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo

céflico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

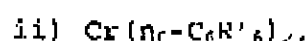
en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2);

b) el compuesto organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

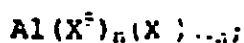


en la cual R' de manera independiente es

hidrógeno o un radical alquílic que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

c) el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido tratado por lo menos con un compuesto de
5 fuente de anión atrayente de electrones.

2.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



10 en la cual (X^1) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; (X^2) es un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un halogenuro, o un hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

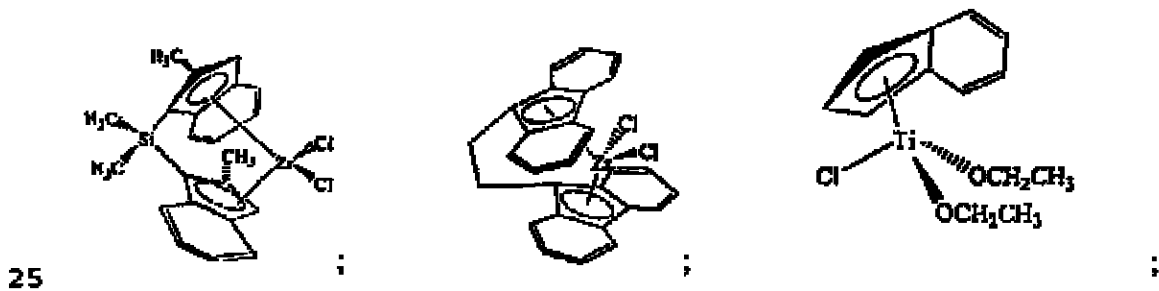
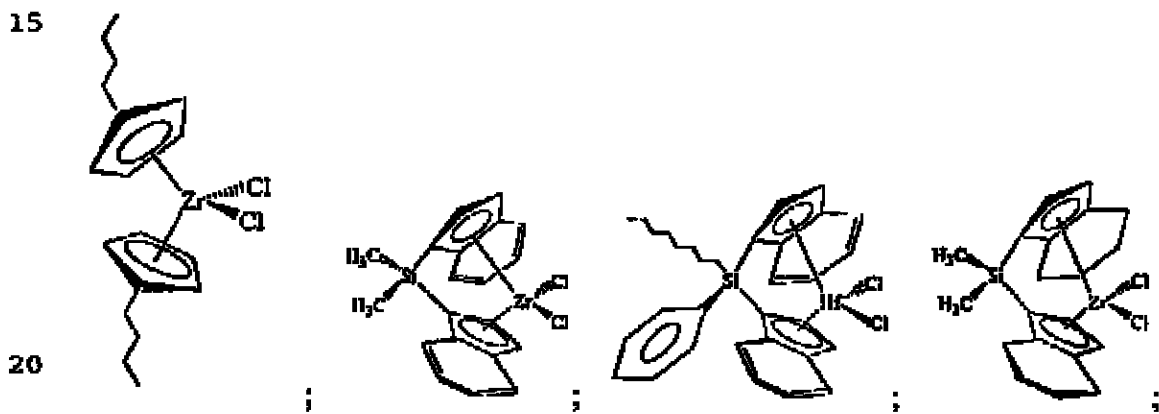
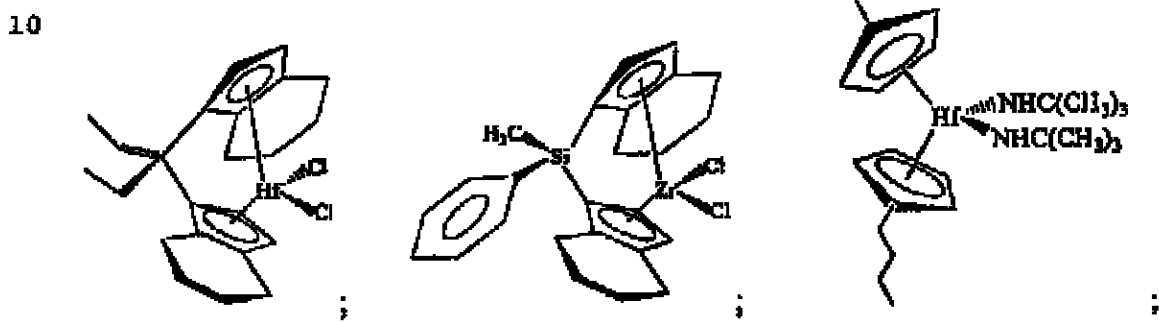
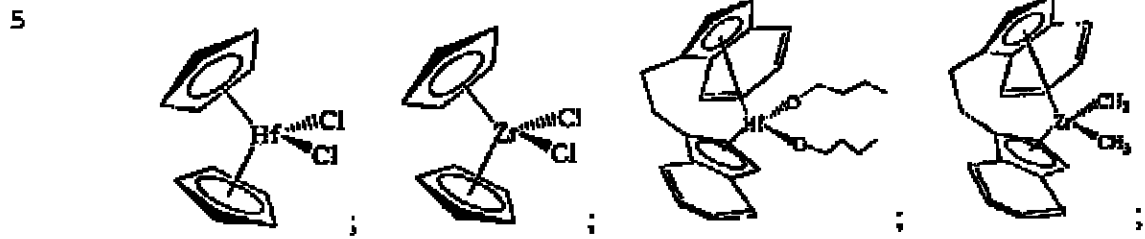
15 3.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el óxido sólido es sílice, alúmina, sílico-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, trióxido dibórico, óxido de
20 zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y

dicho por lo menos un compuesto de fuente de anión ávido de electrones es un fluoruro, un cloruro, un bromuro, un fosfato, un triflato, un bisulfato, un sulfato,
25 cualquier sal de los mismos, cualquier ácido de los mismos;

o cualquier combinación de los mismos.

- 4.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un compuesto de metalloceno es: dicloruro de
- 5 bis(ciclo pentadienil)hafnio; 1,2-etandi-ilbis(η^5 -1-indenil)di-*n*-butoxihafnio; 1,2-etandi-ilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio; dicloruro de 3,3-pentandi-ilbis((η^5 -4,5,6,7 tetrahidro-1-indenil)hafnio; dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-
- 10 indenil)zirconio; bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*n*-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-
- 15 tetrahidro-1-indenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio; dicloruro de 1,2-etandi-ilbis(9-fluorenil)zirconio; cloruro de indenil dietoxi titanio(IV); dicloruro de (isopropilamido dimetilsilil)ciclopentadieniltitanio; dicloruro de
- 20 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio; trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratobenceno]hidridozirconio; o cualquier
- 25 combinación de los mismos.

5.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un compuesto de metalloceno es:



cromo(IV); tetrakis-neopentilcromo(IV); tetrakis(trimetil-sililmetil)cromo(IV); tetrakis(isopropil)cromo(IV); tetrakis(2-fenil-2-metilpropil)cromo(IV); o cualquier combinación de los mismos.

5 7.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un compuesto de organocromo es:

$(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$; $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$; $Cr(t-butyl)_4$; $Cr(CH_2CPh_3)_4$; $Cr(MeC_6H_4)_4$; $Cr(Me.C_6H_5)_2$; $Cr(Me_3C_6H_3)_2$;
10 $Cr(C_2Me)_2$; $Cr(\eta^6-naftaleno)_2$; regioisómeros de los mismos; estereoisómeros de los mismos; o cualquier combinación de los mismos.

8.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque:

15 a) dicho por lo menos un compuesto de metalloceno es dicloruro de bis(n-butilciclo pentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1 indenil)zirconio; o dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio;

b) dicho por lo menos un compuesto de organocromo
20 es dicumeno cromo(0); bisbenceno-cromo(0); o cromoceno;

c) dicho por lo menos un óxido sólido químicamente tratado es sílice-alúmina fluorada o alúmino-fosfato fluorado; y

d) dicho por lo menos un compuesto de
25 organoaluminio es trietilaluminio o tri isobutilaluminio.

9.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un óxido sólido químicamente tratado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-dióxido de zirconio fluorada, sílice-dióxido de zirconio clorada, sílice-dióxido de zirconio bromada, sílice-dióxido de zirconio sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

10.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un óxido sólido químicamente tratado también comprende un metal o ión metálico el cual es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

11.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho por lo menos un compuesto de fuente de anión ávido de electrones es un anión ávido de electrones, una sal de un anión que atraiga electrones, un ácido de un anión que atraiga electrones, una combinación de dos o más aniones ávidos de electrones, una combinación de dos o más sales de un anión ávido de electrones, una combinación de dos o más ácidos de anión ávido de electrones, o cualquier combinación de los

198

mismos.

12.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el anión ávido de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, 5 triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos.

13.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación en peso de dicho por lo menos un compuesto de 10 organoaluminio a dicho por lo menos un óxido sólido químicamente tratado es de aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100:1.

14.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto 15 de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de di-isobutilaluminio, tri-isobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

20 15.- La composición de catalizador de conformidad con la reivindicación 1, que comprende también un co-catalizador opcional el cual es por lo menos un aluminóxano, por lo menos un compuesto de organozinc, por lo menos un compuesto de organoboro, por lo menos un 25 compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los

MS

mismos.

16.- Un método para elaborar una composición de catalizador que comprende poner en contacto por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, caracterizado porque:

a) el compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

15 en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de
20 fósforo, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) ;

en la cual (X^3) y (X^4) son de manera
25 independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo

Handwritten signature

alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico
sustituido, una combinación de un grupo alifático y un
grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático
sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo
5 alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de
un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico
sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un
grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo
alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo
10 arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo
organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual (X') es un ciclopentadienilo, un
indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido,
un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un
15 halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático
sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido,
una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico,
una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo
cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo
20 cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático
sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido,
un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo
fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo
alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo
25 arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo

742

organometálico sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

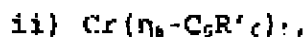
en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) ;

b) el compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

c) el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido tratado por lo menos con un compuesto de fuente de anión atrayente de electrones.

17.- Un método para polimerizar olefinas que

118

comprende poner en contacto por lo menos un tipo de monómero de olefina con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización,

caracterizado porque la composición de catalizador comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio, en el cual:

10 a) el compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la cual M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en la cual (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en la cual los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de 20 fósforo, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno;

en la cual por lo menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y 25 (X^2) ;

149

en la cual (X^1) y X son de manera independiente un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en la cual (X^2) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un halogenuro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo

200

202

alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

5 en la cual los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos halogenuro de alquilo, halogenuros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos de silicio, grupos de boro, grupos de germanio, o hidrógeno; y

10 en la cual por lo menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo formador de puente que conecta a (X^1) y (X^2) ;

b) el compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

15 i) CrR_n ,

en la cual R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; y

en la cual n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

20 ii) $Cr(\eta-C_6R'_6)_3$,

en la cual R' de manera independiente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

c) el óxido sólido químicamente tratado comprende 25 un óxido sólido tratado por lo menos con un compuesto de

203

fuerza de unión atrayente de electrones.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y por lo menos
5 otra olefina la cual es 1-buteno, 2-buteno, 3 metil-1-buteno, isobutileno, 1 penteno, 2 penteno, 3 metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, o 3 hepteno.

19.- El método de conformidad con la
10 reivindicación 17, caracterizado porque la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y 1-hexeno.

20.- El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición de catalizador se pone en contacto con etileno.

20

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere al campo de composiciones de catalizador para polimerización de olefina, y a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, incluyendo métodos de polimerización utilizando una composición de catalizador con soporte. En un aspecto, la presente invención abarca un catalizador que comprende el producto de contacto de por lo menos un compuesto de metalloceno, por lo menos un compuesto de organocromo, por lo menos un óxido sólido químicamente tratado, y por lo menos un compuesto de organoaluminio.

207

PATENT COOPERATION TREATY

33868 PCT

205

110.4.17

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE &
RICE, PLLC
Attn: Arnold, Jeffery B.
P.O. Box 7037
Atlanta, Georgia 30357-0037
UNITED STATES OF AMERICA

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

PCT art 22 record - 45
11/16/05 - [initials]

PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

16/08/2005

Applicant's or agent's file reference

CS1757-0640PCT

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US2004/036650

International filing date
(day/month/year)

04/11/2004

Applicant

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 18:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the international search report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices,
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/ISA/220 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority

European Patent Office, P.O. 5618 Patentplan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018



Authorized officer

Erika Sonck

RECEIVED

AUG 18 2005

Form PCT/ISA/220 (January 2004)

DOCKETED

WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE
& RICE, P.L.L.C.

205

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need in the amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wishes the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the election may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 25 or, where applicable, Article 41.

Wavelength

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not in the the experiments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

Heart

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents necessarily accompany the amendments?

Letter (Section page):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

207

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 16 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 18 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 48.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 18, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 42.2(A), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Office, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume I of the PCT Applicant's Guide.

208

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference C51757-0640PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2004/036650	International filing date (day/month/year) 04/11/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year)
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

- b. ☒ none of the figures is to be published with the abstract.

287

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/036650A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/02 C08F4/02 C08F4/642 C08F4/69

209

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant in claim No.
X	EP 0 763 550 A (SHOMA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19 March 1997 (1997-03-19) table 1	1-7, 14, 16-20
X	EP 1 114 832 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11 July 2001 (2001-07-11) paragraph '0037' - paragraph '0038' example 3 claim 2	1-3, 6, 7, 14, 16-20
A	WO 01/44309 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; MCDANIEL, MAX, P; COLLINS, KATHY, S; BENHA) 21 June 2001 (2001-06-21) example 9	1-20
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is used to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2005

Date of mailing of the international search report

16/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5515 Patentamt 2
NO - 2200 HV Copenhagen
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 600 rd,
Fax (+31-70) 340-0016

Authorized officer

Parry, J

209

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/036650

210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/08213 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ROHDE, WOLFGANG; SAIVE, ROLAND; LILGE, DIETER) 6 March 1997 (1997-03-06) examples 1-5	1-20
A	US 5 075 394 A (MCDANIEL ET AL) 24 December 1991 (1991-12-24) table 2	1-20
A	KAROL, FREDERICK J. ET AL: "Ethylene polymerization studies with supported cyclopentadienyl, arene, and allyl chromium catalysts" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, 13(7), 1607-17 CODEN: JPLCAT; ISSN: 0449-296X, 1975, XP008050661 tables I-IV	1-20

2

Form PCT/BA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

page 2 of 2

201

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/036650

21

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0763550	A	19-03-1997	DE 69602329 D1	10-06-1999
			DE 69602329 T2	23-09-1999
			EP 0763550 A1	19-03-1997
			JP 9136912 A	27-05-1997
			US 5723399 A	03-03-1998
EP 1114832	A	11-07-2001	JP 2001181329 A	03-07-2001
			JP 2001181319 A	03-07-2001
			JP 2001181318 A	03-07-2001
			AT 252604 T	15-11-2003
			CN 1302820 A ,C	11-07-2001
			DE 60006061 D1	27-11-2003
			DE 60006061 T2	15-07-2004
			DE 60018993 D1	28-04-2005
			EP 1114832 A1	11-07-2001
			EP 1342734 A1	10-09-2003
			EP 1500668 A1	26-01-2005
			JP 2001247613 A	11-09-2001
			SG 83223 A1	18-09-2001
			US 2001007007 A1	05-07-2001
WO 0144309	A	21-06-2001	US 6750302 B1	15-06-2004
			AU 1812901 A	25-06-2001
			CA 2395358 A1	21-06-2001
			CN 1304800 A	25-07-2001
			CN 1414978 A	30-04-2003
			EP 1268562 A1	02-01-2003
			HU 0203298 A2	28-01-2003
			JP 2003517053 T	20-05-2003
			MX PA02005936 A	23-10-2002
			NO 20022819 A	10-07-2002
			WO 0144309 A1	21-06-2001
			ZA 200204473 A	04-09-2003
WO 9708213	A	06-03-1997	AT 198898 T	15-02-2001
			CA 2227248 A1	06-03-1997
			CN 1193984 A ,C	23-09-1998
			DE 59606391 D1	01-03-2001
			WO 9708213 A1	06-03-1997
			EP 0846131 A1	10-06-1998
			ES 2154417 T3	01-04-2001
			JP 11511488 T	05-10-1999
US 5075394	A	24-12-1991	US 6180731 B1	30-01-2001
			US 5200379 A	06-04-1993

210

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 belowInternational application No.
PCT/US2004/036850International filing date (day/month/year)
04.11.2004

Priority date (day/month/year)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C08F10/02, C08F4/02, C08F4/642, C08F4/69Applicant
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 56.1 bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P.O. 5818 Patentplan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Te: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Parry, J

Telephone No. +31 70 340-1032



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/036650

213

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

213

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/038650

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	8-13,15
	No: Claims	1-7,14 and 16-20
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-20
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-20
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

214

Re Item V

Reasoned statement under Rule 65.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

The following documents (D1-D6) will be referred to (see the ISR for the relevant passages):

- D1: EP-A-0 763 550 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19 March 1997 (1997-03-19)
- D2: EP-A-1 114 832 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11 July 2001 (2001-07-11)
- D3: WO 01/44309 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; MCDANIEL, MAX, P; COLLINS, KATHY, S; BENHA) 21 June 2001 (2001-06-21)
- D4: WO 97/08213 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ROHDE, WOLFGANG; SAIVE, ROLAND; LILGE, DIETER) 6 March 1997 (1997-03-06)
- D5: US-A-5 075 394 (MCDANIEL ET AL) 24 December 1991 (1991-12-24)
- D6: KAROL, FREDERICK J. ET AL: "Ethylene polymerization studies with supported cyclopentadienyl, arene, and allyl chromium catalysts" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, 13(7), 1607-17 CODEN: JPLCAT; ISSN: 0449-296X, 1975, XP008050661

1. D2 describes a catalytic system in ex 3 which is employed in ethylene-hexene copolymerisations: $\text{Cp}_2\text{Cr(II)}$ + silica (no Al content, also not "chemically treated") + TIBAL + $\text{Et-(IND)}_2\text{ZrCl}_2$. From claim 2 + para 37 therein, one would also seriously contemplate using bis(benzene)Cr compounds. In the light of Box VIII.1 and 4, claims 1-3, 6, 7, 14 and 16-20 are not novel.

2. D1 describes similar systems to D2, but additionally concrete examples of alkyl chromium compounds in conjunction with the present $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ catalyst. Hence in the light of Box VIII.1 and 4, claims 1-7, 14 and 16-20 are not novel.

3. Even if objections 1-2 had been overcome, the following objection would still have been made:

D3, which is considered to be the closest prior art, describes the present metallocene +

214

TIBAL + the present fluorided Si-Al support in which has been impregnated Cr acetate. This is used in olefin polymerisation. The subject-matter of claims 1-20 essentially differs in that an alkyl chromium compound, preferably a bis arene such as (cumene)₂Cr is used instead of an acetate (feature 1). The technical effect of this feature has not been demonstrated over D3. Therefore the objective problem can only be formulated as to provide alternative olefin polymerisation catalyst systems. The solution proposed in claims 1-20 of the present application cannot be considered as involving an inventive step because feature 1 is disclosed in conjunction with olefin polymerisation catalysts in D1, D2, and D4-D6. The skilled person would regard it as a normal option to combine the teachings of D3 with those of D1, D2, and D4-D6 in order to solve the problem of the present application.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

The following objections are made under Art. 6 (PCT):

1. Claims 1, 16 and 17: (i) the term "electron-withdrawing anion source" is vague. One cannot ascertain if a compound will be a source or not of said anion, a property which will be determined by the system in which it is employed. This term thus amounts to a "result to be achieved", which is inadmissible. Moreover, this renders these claims "product-by-process" claims: it cannot necessarily be ascertained by analysing the support that such a treatment took place, if there was, for example, no interaction between the "source" and the solid oxide support. This should probably have been reformulated as a pure process claim in which section (c) is also formulated as a process (note this is still not the case in present claims 16 and 17).

(ii) the term "about" is vague.

2. Claim 7 cannot depend on claim 1, as the carbonyl groups mentioned in the former are not the hydrocarbyl groups of the latter.

3. Claim 15: the cocatalyst cannot necessarily be distinguished from the organoaluminium component of claim 1, as an "aluminoxane" is an "organoaluminium".

4. The subject matter related to the above-mentioned objections 1-3 will be ignored with

216

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2004/036850

respect to the considerations under Box V, since being unclear, it cannot be considered limiting for the scope of the claims.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF WITHDRAWAL
OF PRIORITY CLAIM

(PCT Rule 90bis.3 and
Administrative Instructions, Section 415(a) and (b))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ARNOLD, Jeffery, B.
Womble Carlyle Sandridge & Rice, PLLC
P.O. Box 7037
Atlanta, GA 30357-0037
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 22 April 2005 (22.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference CS1757-0640PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2004/036650	International filing date (day/month/year) 04 November 2004 (04.11.2004)
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.	

1. The applicant is hereby notified that the priority claim made in the international application has been withdrawn in accordance with a notice of withdrawal received from the applicant on: 02 March 2005 (02.03.2005)

The attention of the applicant is drawn to the fact that the withdrawal of the priority claim will result in the re-calculation of time limits which have not already expired (see Rule 90bis.3(d)).

2. ☐ Where multiple priorities have been claimed, the above action relates to the following priority claim(s):

3. A copy of this notification has been sent to the receiving Office and to:

- ☒ the International Searching Authority (where the International search report and the written opinion of the International Searching Authority have not yet been issued)
☒ the designated Offices (in accordance with Rule 93bis)
☐ the International Preliminary Examining Authority.

RECEIVED

MAY 09 2005

WOMBLE, CARLYLE, SANDRIDGE
& RICE, P.L.L.C.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Kinam HA (fax 338-7090)
---	---

212

PATENT COOPERATION TREATY

From the RECEIVING OFFICE

PCT

To:
JEFFERY B. ARNOLD
WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE & RICE, PLLC
P.O. BOX 7037
ATLANTA, GEORGIA 30357-0037

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 28.5(c))

Date of mailing
(day/month/year) 23 Dec 2004

Applicant's or agent's file reference
CS1757-0840PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US2004/038650

International filing date (day/month/year)
04 Nov 2004

Priority date (day/month/year)
04 Nov 2004

Applicant
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.

Title of the invention
ORGANOCHROMIUM/METALLOCENE COMBINATION CATALYSTS FOR PRODUCING BIMODAL RESINS

1. The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.

2. The applicant is further notified that the record copy of the international application:

- ☒ was transmitted to the International Bureau on 23 Dec 2004
- ☐ has not yet been transmitted to the International Bureau for the reason indicated below and a copy of this notification has been sent to the International Bureau*:
- ☐ because the necessary national security clearance has not yet been obtained.
- ☐ because (reason to be specified):

* The International Bureau monitors the transmission of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(c)).

3. FOREIGN TRANSMITTAL LICENSE INFORMATION

Completed by: MB

- ☐ Additional license for foreign transmittal not required. This subject matter is covered by a license already granted or the equivalent U.S. national application. Refer to that license for information concerning its scope.
- ☐ License for foreign transmittal not required. 37 CFR 5.11(c)(1) or 37 CFR 5.11(c)(2). However, a license may be required for additional subject matter. See 37 CFR 5.15(b).
- ☒ Foreign transmittal license granted. 35 U.S.C. 184; 37 CFR 5.11 on 18 Dec 2004 (date)
- ☐ 37 CFR 5.15(a) ☒ 37 CFR 5.15(b)

Name and mailing address of the receiving Office
Mail Stop PCT, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Authorized officer
Melvin Brooks, Sr.

Facsimile No. 703-305-3230

Telephone No. (703) 305-5163

Form PCT/RO/101 (July 1992)

20

From the RECEIVING OFFICE

To:

JEFFERY B. ARNOLD
WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE & RICE, PLLC
P.O. BOX 7037
ATLANTA, GEORGIA 30357-0037

PCT

NOTIFICATION CONCERNING PAYMENT
OF PRESCRIBED FEES

(PCT Rules 14, 15 and 16 and Administrative
Instructions, Sections 102bis(c), 304,
323(b), 707(b) and 803)

Date of mailing
(day/month/year) 23 Dec 2004

Applicant's or agent's file reference
C51757-0840PCT

PAYMENT DUE
see item 3 for time limits

International application No.
PCT/US2004/036650

International filing date/Data of receipt
(day/month/year) 04 Nov 2004

Priority date (day/month/year)
04 Nov 2004

Applicant
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.

1. The applicant is hereby notified that this receiving Office has received:

- ☒ the payment of all the prescribed fees, and ☐ an overpayment, which will be refunded in due course.
☐ no or insufficient payment of the prescribed fees and the applicant is hereby invited to pay the balance due, as summarized under item 2, within the time limit(s) indicated under item 3.

2. Fees and payment calculation:

3,962.00	-	3,962.00	=	0.00
Total fees payable		Amount paid		Balance

- ☐ The details of the calculation are given in the Annex.

3. Time limit(s) for payment and amount(s) payable (Rules 14.1, 15.4 and 16.1(f)):

- ☐ within ONE MONTH from the date of receipt of the international application (for the transmittal fee (if any), the search fee and the international filing fee). The amount payable for each fee is the amount applicable on the date of receipt of the international application.
☐ within 16 MONTHS from the priority date (only for the fee for priority document). The applicant's attention is drawn to the fact that the request made by the applicant under Rule 17.1(b) will be considered not to have been made unless the fee is paid within that time limit.

4. Additional observations (if necessary):

- ☐ The search copy will not be transmitted to the International Searching Authority until the search fee is paid (therefore the sum of the international search will be delayed) (Rule 23.3(a) and (b)).

Name and mailing address of the receiving Office

Mail Stop PCT, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Facsimile No. 703-305-3230

Authorized officer:

Melvin Brooks, Sr.

Telephone No. (703) 305-5163

Form PCT/RO/103 (January 2004)

RECEIVED

JAN 12 2005

24

ANNEX TO FORM PCT/RO/01
CALCULATION OF THE PRESCRIBED FEES

International application No.
PCT/US2004/036650

T Transmittal Fee			
Prescribed amount:		300.00	T
Amount paid:		300.00	
Balance:		0.00	
			☒ correct amount ☐ overpayment ☐ balance due
S Search Fee			
Prescribed amount:		1,920.00	S
Amount paid:		1,920.00	
Balance:		0.00	
			☒ correct amount ☐ overpayment ☐ balance due
I International Filing Fee			
Fixed amount for first 30 sheets:		1,134.00	I1
$\frac{49}{\text{Number of sheets in excess of 30}} \times \frac{12.00}{\text{Fee per sheet}} = 588.00$		588.00	I2
Additional component:	$.400 \times \frac{0.00}{\text{Fee per sheet}} = 0.00$	0.00	I3
Reduction where the international application is filed <i>(See PCT Applicant's Guide, Volume I, General Part, for details on the availability of this reduction):</i> using the PCT-EASY software: 0.00 T or in electronic form where the text of the description, claims and abstract is not in character coded format: 0.00 T or in electronic form where the text of the description, claims and abstract is in character coded format: 0.00 T			
Sub-total:		1,722.00	I1+I2+I3-T
Prescribed total amount <i>(The amount to be entered at I is the sub-total entered at I1+I2+I3-T, except where the applicant is (or all applicants are) entitled to a reduction of 75%, in which case the amount to be entered at I is 25% of the sub-total I1+I2+I3-T; certain applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international filing fee: see Notes in this Fee Calculation Sheet as annexed to the Request Form, PCT/RO/101, for details):</i>			
		1,722.00	I
Amount paid:		1,722.00	
Balance:		0.00	
			☒ correct amount ☐ overpayment ☐ balance due
P Fee for Priority Document			
Prescribed amount:		20.00	P
Amount paid:		20.00	
Balance:		0.00	
			☒ correct amount ☐ overpayment ☐ balance due

2

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT
OF SEARCH COPY

(PCT Rule 26.1)

To:

WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE &
RICE, PLLC
Attn. Arnold, Jeffery B.
P.O. Box 7037
Atlanta, Georgia 30357-0037
UNITED STATES OF AMERICADate of mailing
(day/month/year)

25/01/2005

Applicant's or agent's file reference

051757-0640PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/082004/036650

International filing date (day/month/year)

04/11/2004

Priority date (day/month/year)

Applicant

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P.

1. Where the International Searching Authority and the receiving Office are not the same office:

The applicant is hereby notified that the search copy of the international application was received by this International Searching Authority on the date indicated below.

Where the International Searching Authority and the receiving Office are the same office:

The applicant is hereby notified that the search copy of the international application was received on the date indicated below.

07/01/2005

(date of receipt)

2. ☐ The search copy was accompanied by a nucleotide and/or amino acid sequence listing or tables related thereto in computer readable form.
3. Time limit for establishment of international search report and written opinion of the International Searching Authority
- The applicant is informed that the time limit for establishing the international search report and the written opinion of the International Searching Authority is three months from the date of receipt indicated above or nine months from the priority date, whichever time limit expires later (Rules 43.1 and 43bis.1(a)).

4. A copy of this notification has been sent to the International Bureau and, where the first sentence of paragraph 1 applies, to the receiving Office.

RECEIVED

FEB 07 2005

WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE
& RICE, PLLC

Name and mailing address of the International Searching Authority

European Patent Office, P.O. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 91 661 spa nl,
E-mail: epo@epo.org

Authorized officer

ISA/EP

PATENT COOPERATION TREATY

223

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

ARNOLD, Jeffery, B.
Womble Carlyle Sandridge & Rice,
PLLC
P.O. Box 7037
Atlanta, GA 30357-0037
United States of America

Date of mailing (day/month/year) 02 February 2005 (02.02.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference C61767-0640PCT	International application No. PCT/US2004/036650

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, L.P. (for all designated States except US)
MCDANIEL, Max, P. et al (all designated States)

International filing date : 04 November 2004 (04.11.2004)

Priority date(s) claimed : 04 November 2004 (04.11.2004)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 07 January 2005 (07.01.2005)

List of designated Offices :

AP : BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

RECEIVED

FEB 16 2005

WOMBLE, CARLYLE, SANDRIDGE
& RICE, P.L.L.C.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41) 226 918 70 00

Authorized officer:

Rodolfo CLEMENTE

Telephone No. (41) 226 918 8488

Handwritten signature/initials

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

Date of mailing (day/month/year) 02 February 2005 (02.02.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference C51757-0640PCT	International application No. PCT/US2004/036650

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase - see updated important information (as of April 2002)
- ☐ requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

153

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated on the cover sheet of this Notification by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by Articles 22 and 39 and the applicable national laws. In addition, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be 30 MONTHS from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 18 months from the priority date (see Article 39(1)), but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see PCT Gazette No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19928, 19932 and 19934, as well as the PCT Newsletter, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the PCT Gazette ("Section IV" part published on a weekly basis), to the PCT Newsletter (on a monthly basis) and to the relevant National Chapters in Volume II of the PCT Applicant's Guide (the paper version of which is updated usually twice a year and the Internet version of which is updated usually on a weekly basis). Finally, a cumulative table of all applicable time limits for entering the national phase is available from WIPO's Internet site, via links from various pages the site including those of the Gazette, Newsletter and Guide, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in the PCT Applicant's Guide, Volume I/A, Chapter IX. Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 18 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 18-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 18-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within the time limit which is reasonable under the circumstances (Rule 17.1(c)).

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 18-month time limit (and all other PCT time limits) is the filing date of the earliest application whose priority is claimed (Article 2(xf)(b)).

228

226

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No 07 055552-00000-0000

Fecha 2007-06-01 16:02:17 Dep 2020 NUELREACIONE

Tra 11 PATENTEIYII Evs 378 FASENACIONALI

Act 411 PRESENTACION Folios 224

reio
CIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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 ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Edson Navarro
Firma Responsable

Fecha 01-06-07

Carrera 13 No 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador 3 82 08 40
Fax 350 52 20
E-mail info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

227

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No	7 55652
	Solicitud internacional	PCT/US2004/036650
	Fecha inicio fase nacional	04/06/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No	UUU 8905

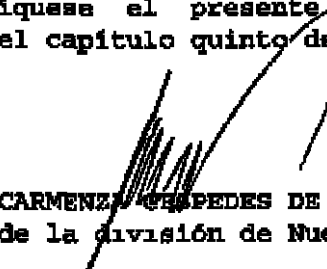
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que

1 La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486 Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil

2 La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación

Notifíquese al presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5 2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No 10 de 2001


ALIX CARMONA CARRERAS DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 27 JUL 2007
adpall