



CSA220324

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA LtdaDelegatura de propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-92439

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO CATALIZADORES DOBLES DE METALOCENO PARA POLIMERIZACION DE POLIMEROS
BIMODALES.51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 10/0071. SOLICITANTE CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL LP.DOMICILIO THE WOODLANDS, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,



No. 08-092439- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 15:07:44 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 287

**FORMULARIO ÚNICO DE SO
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

22 sept. 2008

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL LP

Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands,
Texas 77380, Estados Unidos de América

Nacionalidad o domicilio: The Woodlands,
Texas, Estados Unidos de América

Lugar de Constitución: Texas, Estados Unidos
de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

**INVENTOR(ES)
(72)**

Nombre: VER ANEXOS

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/062555 Fecha 22 de febrero de 2007

Publicación Internacional No. WO 2007/101053 A1 Fecha 7 de septiembre de 2007

**Título (54) CATALIZADORES DOBLES DE METALOCENO PARA POLIMERIZACIÓN DE
POLÍMEROS BIMODALES**

6

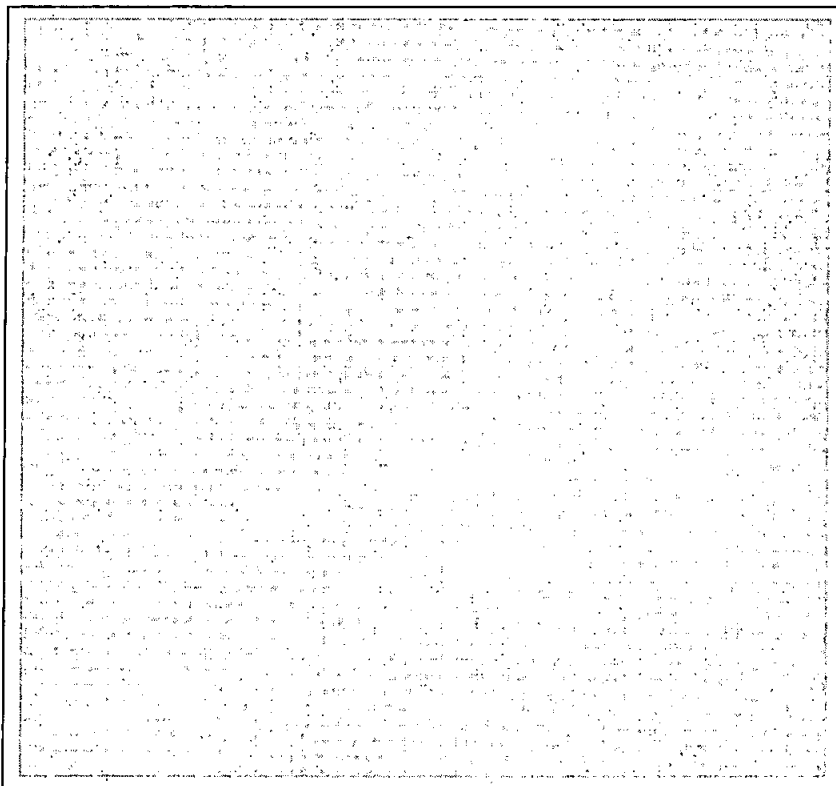
Clasificación Internacional (51) C08F 10/00

8 Prioridad		(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI	☒	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	22 de febrero de 2006	11/359,972
NO	☐			

Comprobante de pago No. 08-64,346 // 08-64,420 // 08-64,421 // 08-59,245 Fecha 12/08/08 // 23/07/08.

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuese el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (II)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de la comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☒ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

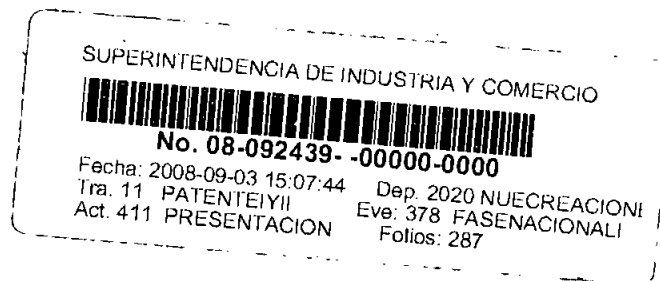
C.C. 41.654.882

T.P. 20824

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 64,346
FECHA : AGOSTO 12 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79505613	12/08/2008	44,370,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		91 TASA ANUAL DE MANTENIMIENTO DE PA	260,000.00
		TOTAL :	\$ 260,000.00

SON: DOSCIENTOS SESENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-1393 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 08 - 64,420
FECHA : AGOSTO 12 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODEY Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79505613	12/08/2008	44,370,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 120,000.00

SON: CIENTO VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

P-1393 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 08 - 64,421
FECHA : AGOSTO 12 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79505613	12/08/2008	44,370,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	120,000.00
TOTAL :			\$ 120,000.00

SON: CIENTO VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

P-1393
A

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 08 - 59,245
FECHA : JULIO 23 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODEI Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	693136	23/07/2008	50,740,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

P-1393
5

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

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

Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

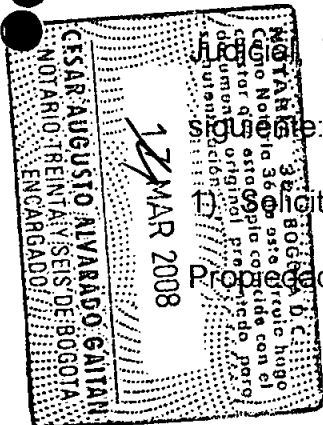
(Dirección en español)

PODER

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

siguiente:

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



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

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

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

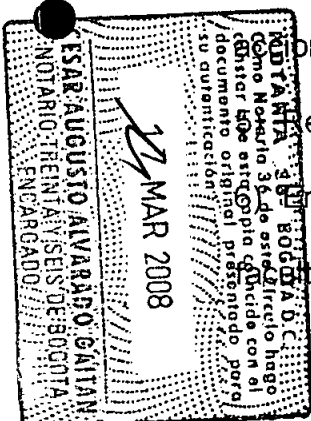
4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos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

juicios o juicios promovidos por el mandante o contra él.

Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan

mandatados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas



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

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

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

Por: (Firmado) Michael E. Lee

Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

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

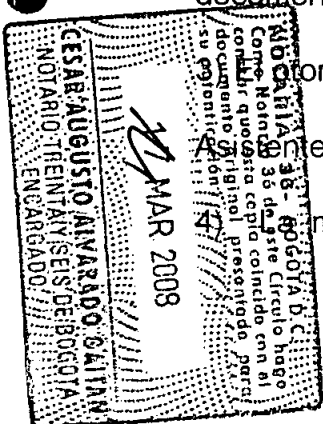
Expedido hoy día 16 de Octubre, 2006, el suscrito Notario CERTIFICA que:

- 1). Michael E. Lee, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en (ilegible) Texas, suscribió el anterior documento.
- 2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.

El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Asesor Legal

de la persona jurídica CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP.

La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 10001 Sux



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

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

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

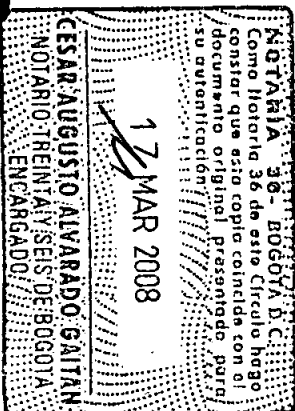
(Firmado) KIM GREGG, Notario Público

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

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

LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

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



(Sello Pre-impreso del Estado de Texas)

El Estado de Texas

Secretario de Estado

86/542
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGL
TRADUCTOR E INTERPRETE OFIC..
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTI..

APOSTILLA

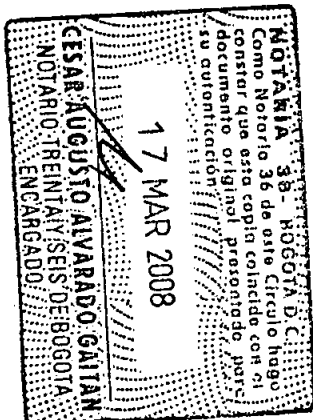
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

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

CERTIFICADA

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

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

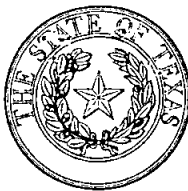


Juan Pablo Piedrahita Aguilera
061542
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2006 DIC 11 A 10:53
JCS
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
539780
Juan Rodriguez
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPERNA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NOTARIA 36- BOGOTA D.C.
Como Notaria 36 de este Circuito haga
constar que esta copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación
17 MAR 2008
CESAR AUGUSTO ALVARADO GAITAN
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO



P-853.

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by KIM GREGG

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

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

CERTIFIED

5. at Austin, Texas

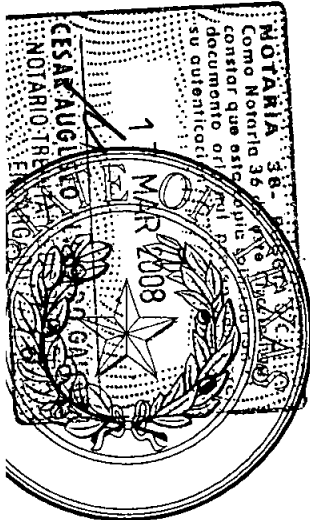
6. on November 1, 2006

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-558217

9. Seal

10. Signature:



Roger Williams

Roger Williams
Secretary of State

TRADUCCION ST/CLKL No. 06
JUAN PABLO MEDAFITA AGUILAR
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

17
off

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

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled at

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

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

6) En el cumplimiento de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistirse, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar y ceder a derechos concedidos o en curso de concesión, además los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

Granted and signed at

on this 16 day of October of 2006

Firma / signature

Michael E. Lee
Assistant General Counsel -- IP

DECLARACION OFICIAL No. 081542
 JUAN PABLO RUIZ ANITA AGUILERA
 TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
 RES. 718 DE MAYO 2003
 DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

TRADUCCION OFICIAL No. 06/5.12
 JUAN PABLO MEDARITA AGUILERA
 TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
 RES. 718 DE MAYO 2006
 DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

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

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

1. _____
 (nombre de la persona que firma el poder)
 mayor de edad y domiciliado _____
 _____ firmó de su puño
 y letra el documento que antecede.
2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
 de la persona jurídica _____
4. La citada persona jurídica con sede en _____
 _____ está legalmente
 constituida, que tiene actualmente
 existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este
 poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que
 esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque
 he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

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

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

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

1. _____
 (nombre de la persona que firma el poder)
- mayor de edad y domiciliado en _____
 _____ firmó en su presencia
 el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está
 legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

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

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

LEGALIZA EL CONUL DE COLOMBIA
 O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kim Gregg
 Notary Public



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

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

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

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

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

Notary Public

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

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

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
 APOSTILLE.

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **YANG, Quing**
(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 2.) **JAYARATNE, Kumudini**
(Kromme Riet, #1, Groningen, Holanda);
- 3.) **JENSEN, Michael D.**
(10329 Scaggsville Road, Laurel, Maryland 20723, Estados Unidos de América);
- 4.) **McDANIEL, Max P.**
(1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 5.) **MARTIN, Joel L.**
(636 SE Kenwood Drive Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América).
- 6.) **THORN, Matthew G.**
(4858 Bridge Lane, Apt.5, Mason , Ohio 45040, Estados Unidos de América);
- 7.) **LANIER, Jerry T.**
(1215 Arbor Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);
- 8.) **CRAIN, Tony, R.**
(474 Road 30, Niotaz, Kansas 67355, Estados Unidos de América).

RESUMEN

Esta invención se relaciona a composiciones catalizadoras, métodos, y polímeros que abarcan al menos un primer compuesto metalloceno del Grupo 4 que comprende
5 ligandos tipo η^5 -ciclopentadienilo de puente, en combinación con al menos un segundo metalloceno del Grupo 4 con ligandos tipo η^5 -ciclopentadienilo sin puente, típicamente en combinación con al menos un cocatalizador, y al menos un activador. Las composiciones y métodos
10 descritos en la presente proporcionan polímeros de etileno con una distribución de peso molecular bimodal.



CATALIZADORES DOBLES DE METALOCENO PARA POLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS BIMODALES

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 Esta invención se relaciona con el campo de las
composiciones organometálicas, las composiciones
catalizadoras para polimerización de olefinas, los métodos
para la polimerización y copolimerización de olefinas
usando una composición catalizadora y las poliolefinas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Se sabe que las mono-1-olefinas (α -olefinas),
incluyendo etileno, pueden polimerizarse con composiciones
catalizadoras que emplean titanio, zirconio, vanadio, cromo
15 u otros metales, a menudo combinados con un óxido sólido y
en presencia de cocatalizadores. Estas composiciones
catalizadoras pueden ser útiles para la homopolimerización
de etileno, así como la copolimerización de etileno con
comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u
20 otras α -olefinas superiores. Por lo tanto, existe una
búsqueda constante para desarrollar nuevos catalizadores
para polimerización de olefinas, procesos de activación de
catalizadores y métodos para elaborar y usar catalizadores
que proporcionarán actividades catalíticas intensificadas y

57

materiales poliméricos hechos a la medida para usos finales específicos.

Una diversidad de resinas de polietileno (PE) puede usarse para producir tubería de alta rigidez usada en aplicaciones de transporte de agua, gas y otro fluido. La tubería de polietileno clasificada como PE-100, MRS 10 o la clasificación 345566C típica de celdas de ASTM D3350 es deseable para su uso bajo condiciones que requieren evaluaciones más altas de presión. Para obtener una clasificación PE-100, se requiere que la tubería PE-100 cumpla con ciertos estándares que especifican rigidez, resistencia al crecimiento lento de grietas, resistencia a ataque químico y tenacidad en baja temperatura (expresada como propagación rápida de grietas). Además, tal tubería debe cumplir con un estándar de deformación que se determina bajo presión a temperaturas elevadas, y exhibir tenacidad para aplicaciones en las cuales la tubería se oculta bajo tierra o se usa para transportar suspensiones gruesas o abrasivas.

Por consiguiente, hay también una necesidad de una resina y una tubería PE-100 elaborada de la misma que tenga propiedades físicas mejoradas y propiedades de resistencia a impactos. Con los procesos y resinas convencionales formadas usando sistemas catalizadores de metaloceno, hay ventajas y desventajas entre alta rigidez y

alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR). Aunque pueden fabricarse elementos ya sea de alta rigidez o de alta ESCR, los procesos convencionales no producen elementos que tienen tanto una rigidez
5 relativamente alta como una ESCR relativamente alta.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención abarca composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones
10 catalizadoras, métodos para polimerizar olefinas y polímeros y copolímeros de etileno. En un aspecto, la presente invención se relaciona generalmente con una composición catalizadora que incluye por lo menos dos compuestos diferentes de metalloceno, opcionalmente por lo
15 menos un compuesto de organoaluminio; y por lo menos un activador. En un aspecto, el activador puede ser un "activador-soporte", el cual se usa típicamente en combinación con por lo menos un co-catalizador de organoaluminio. El sistema catalizador doble de metalloceno,
20 de acuerdo con esta descripción, puede producir una poliolefina que tiene una distribución bimodal o multimodal del peso molecular. Los polímeros resultantes presentan un buen balance de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. Adicionalmente, los polímeros producidos de
25 acuerdo con la presente invención tienen buena resistencia



al impacto. De esta manera, conforme a la presente invención, los dos compuestos de metaloceno pueden seleccionarse de tal manera que los polímeros producidos de los mismos tengan dos pesos moleculares inconfundiblemente
5 diferentes.

En un aspecto de la presente invención, por ejemplo, se encontró que ciertos sistemas catalizadores basados en metaloceno pueden producir polietileno de alto peso molecular con niveles bajos de LCB, incluso bajo
10 condiciones de temperatura relativamente alta. Metalocenos útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, ansa-metalocenos fuertemente puenteados que comprenden un grupo alqueniilo pendiente (que contiene olefina) unido a por lo menos una de las porciones tipo
15 ciclopentadieniilo del ligando fuertemente puenteado, y también comprende uno o dos grupos arilo, particularmente uno o dos grupos fenilo, enlazados al átomo de puente del ligando fuertemente puenteado. Estos compuestos de metaloceno generalmente se refieren en la presente como los
20 "primeros" metalocenos.

En otro aspecto de esta invención, por ejemplo, se encontró que ciertos sistemas catalizadores distintos basados en metaloceno eran más sensitivos al hidrógeno que el primer metaloceno, y producían generalmente una resina
25 de polietileno de bajo peso molecular. Metalocenos útiles

90
X

en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, aquellos metallocenos que comprenden ligandos tipo η^5 -ciclopentadienilo sin puente seleccionados de: 1) dos ligandos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos; 2) dos ligandos indenilo opcionalmente sustituidos; o 3) un ligando ciclopentadienilo sustituido y uno indenilo opcionalmente sustituido. Estos compuestos de metalloceno generalmente se refieren en la presente como los "segundos" metallocenos. En un aspecto adicional, el ajuste a la medida de las propiedades de la resina puede lograrse usando una composición catalizadora que incluye más de un primer metalloceno, más de un segundo metalloceno o más de un primer y más de un segundo metalloceno.

De esta manera, en un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: por lo menos un primer metalloceno, por ejemplo, compuestos fuertemente puenteados de ansa-metalloceno que contienen una porción pendiente que contiene olefina unida a por lo menos uno de los ligandos tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo enlazados al átomo de puente del ligando de puente; por lo menos un segundo metalloceno, por ejemplo, metallocenos sin puente que comprenden dos ligandos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos, dos ligandos indenilo opcionalmente sustituidos o un ligando ciclopentadienilo sustituido y uno

67

indenilo opcionalmente sustituido; opcionalmente, por lo menos un compuesto de organoaluminio; y por lo menos un activador. En un aspecto, por lo menos un activador puede ser un activador-soporte, el cual puede seleccionarse de, o
5 el cual puede comprender, un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte intercambiable en iones o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por lo menos un activador puede seleccionarse de, o puede comprender, un
10 compuesto de organoaluminóxano, un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores. De esta manera, en este aspecto, esta invención abarca una composición de materia, una composición catalizadora para polimerizar olefinas, un
15 método para preparar una composición catalizadora, un método para polimerizar olefinas, nuevos polímeros y copolímeros de etileno y similares, en cada caso abarcando por lo menos un primer metalloceno, por lo menos un segundo metalloceno, opcionalmente por lo menos un compuesto de
20 organoaluminio y por lo menos un activador, en donde cada uno de estos componentes se define como en la presente.

En otro aspecto, esta invención comprende el producto de contacto de por lo menos un primer metalloceno, por ejemplo, compuestos fuertemente puenteados de ansa-
25 metalloceno que contienen una porción pendiente que contiene

20

olefina unida a por lo menos uno de los ligandos tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo enlazados al átomo de puente del ligando de puente; por lo menos un segundo metalloceno, por ejemplo, un metalloceno sin puente
 5 que comprende dos ligandos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos, dos ligandos indenilo opcionalmente sustituidos o un ligando ciclopentadienilo sustituido y uno indenilo opcionalmente sustituido; por lo menos un activador-soporte; y por lo menos un co-catalizador, por
 10 ejemplo, por lo menos un compuesto de organoaluminio.

En aún otro aspecto esta invención proporciona una composición catalizadora de esta invención que puede comprender el producto de contacto de: 1) al menos un primer metalloceno; 2) al menos un segundo metalloceno; 3)
 15 opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un activador, en donde:

a) al menos un primer metalloceno comprende un ansa-metalloceno que tiene la fórmula:



20 M^1 es titanio, zirconio o hafnio ;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo de
 25 puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo

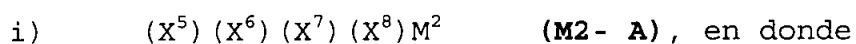
21

de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2), y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo; al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

22

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es titanio, zirconio o hafnio ;

5 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

10 (X^7) y (X^8) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales
15 tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^B_2 o SO_3R^B , en donde R^B es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

20 cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un
25 grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo

arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

5 ii) $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (M3-A), en donde

M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

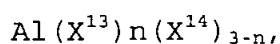
(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C_2 o SO_3R^C , en donde R^C es un grupo alquilo o un

24

grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o
 15 iii) cualquier combinación de los mismos;
 c) al menos un compuesto organoaluminio comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

d) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto de esta invención, al menos un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando al menos se reúne una de las siguientes condiciones:

1) cuando: a) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; b) al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y c) al menos uno de (X^{11}) y (X^{12}) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ;

2) cuando al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminoxano; o

3) cuando ambas condiciones 1 y 2 se reúnen.

Otro aspecto de esta invención proporciona una composición que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metalloceno; 2) al menos un segundo

metaloceno; y 3) al menos un activador, en donde cada uno de estos componentes es como se describe inmediatamente en lo anterior. En aún otro aspecto de esta composición, el producto de contacto puede además comprender: 4) al menos
 5 un compuesto organoaluminio que tiene la fórmula $\text{Al}(\text{X}^{13})_n(\text{X}^{14})_{3-n}$, como se proporciona en lo anterior. En otro aspecto de esta composición, el producto de contacto puede además comprender: 5) un compuesto iónico de ionización, como se describe en la presente.

10 Aún otro aspecto de esta invención proporciona una composición catalizadora que puede comprender el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un
 15 activador, en donde:

a) al menos un primer metaloceno comprende un ansa-metaloceno que tiene la fórmula (M1-A) proporcionada en la presente;

b) al menos un segundo metaloceno comprende un
 20 metaloceno sin puente que tiene la fórmula:

i) $(\text{X}^5)(\text{X}^6)(\text{X}^7)(\text{X}^8)\text{M}^2$ (M2-B), en donde

M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un
 ciclopentadienilo, un indenilo, un
 25 ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo

27

sustituido;

(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro; y

5 cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y
10 cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-B), en donde

M³ es zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo
15 sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en
20 donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

25 (X¹¹) y (X¹²) son independientemente un grupo

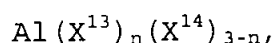
LB

hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro;

O

iii) cualquier combinación de los mismos;

5 c) al menos un compuesto organoaluminio comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde (X¹³) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X¹⁴) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

d) al menos un activador se selecciona independientemente de:

15 i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

20 ii) un compuesto organoaluminóxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

También en este aspecto de la invención, al menos
25 un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando al

29

menos una de las siguientes condiciones se reúne:

I) cuando: a) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; b) al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y c) al menos uno de (X^{11}) y (X^{12}) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ;

2) cuando al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminoxano; o

3) cuando ambas condiciones 1 y 2 se reúnen.

Mientras no se pretende unir por teoría, se reconocerá por un experto ordinario que una composición basada en metalloceno que muestra actividad de polimerización catalítica típicamente comprende el producto de contacto de: 1) al menos un componente metalloceno; 2) un componente co-catalizador que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro en el metalloceno, cuando el compuesto o compuestos metalloceno ya no comprenden tal ligando; y 3) un componente activador. En algunos casos, un componente puede funcionar tanto como el componente que proporciona un ligando activable y el componente activador, por ejemplo, un organoaluminoxano puede funcionar en ambas formas. En otros casos, estas dos funciones pueden proporcionarse por los dos componentes

separados, tal como un compuesto organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activatable al metaloceno, y un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones que puede proporcionar la función del activador.

5 Además, en algunos casos, el compuesto del metaloceno puede ya comprender un ligando activable tal como un ligando alquilo, por lo tanto, un componente que proporciona un ligando activable no se requiere, pero puede ser un componente opcional del producto de contacto. Por lo tanto,
 10 se pretende designar al menos un compuesto organoaluminio como "opcional" en el producto de contacto, para expresar que el compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario impartir actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, como se
 15 entiende por un experto ordinario.

Además un aspecto adicional de esta invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un
 20 activador, en donde: a) al menos un primer metaloceno comprende un ansa-metaloceno que tiene la fórmula:



M^1 es titanio, zirconio o hafnio ;

(X^1) y (X^2) son independientemente un
 25 ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un

fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o grupo alquenilo sustituido es

independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:

10 i) $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-C), en donde

M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

15 (X^7) y (X^8) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos

33

un (X^7) y (X^7) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (M3-C), en donde

M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales

3X

tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹¹) y (X¹²) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBRA^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X¹¹) y (X¹²) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

35

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

Aún, un aspecto adicional de esta invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metalloceno; 2) al menos un segundo metalloceno; y 3) al menos un activador, en donde: a) al menos un primer metalloceno comprende un ansa-metalloceno que tiene la fórmula (M1-B) como se proporciona en la presente; b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:

i) $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-D), en donde

M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo

26

sustituido;

(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro, en donde al menos uno de (X⁷) y (X⁸) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH₄; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-D), en donde

M³ es zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales

35

tiene hasta 20 átomos de carbono; y (X^{11}) y (X^{12}) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro, en donde al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH_4 ; o

iii) cualquier combinación de los mismos;

y

c) al menos un activador se selecciona
10 independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de
15 los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

20 En un aspecto adicional de esta invención, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, en donde el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de
25 zinc, heteropolitungstos, titania, zirconio, magnesia,

300

boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o mezclas de los mismos. En este aspecto, el anión para retiro de electrones puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, 5 fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos. Además, el activador- 10 soporte puede además comprender un metal o ión metálico tal como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de los mismos. También en este aspecto, el anión para retiro de electrones puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, 15 bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, y similares, incluyendo 20 cualquier combinación de los mismos.

En aún otro aspecto de esta invención, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de estos activador-soportes, 25 incluyendo cualquier combinación de estos activador-

38

soportes con un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones. En este aspecto, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada
5 gelada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato no en capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato no en capas, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, esta invención además
10 proporciona un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización que comprende poner en contacto al menos un primer metalloceno, al menos un segundo metalloceno, opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador, para producir la
15 composición catalizadora, en donde al menos un primer metalloceno, al menos un segundo metalloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador se definen como en la presente. En aún otro aspecto, esta invención proporciona un método de polimerización de
20 olefinas, que comprende poner en contacto etileno y un comonómero α -olefina opcional con una composición catalizadora como se proporciona en la presente bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero. En aún un aspecto adicional, la presente
25 invención proporciona polímeros y copolímeros de etileno, y

40

artículos hechos de los mismos, producidos al poner en contacto etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero; en
5 donde la composición catalizadora se proporciona como se describe en la presente.

En aún otro aspecto de esta descripción, la actividad de la composición catalizadoras de esta invención puede mejorarse al precontactar algo de los componentes de
10 reacción de polimerización para formar una primera mezcla, de un primer periodo de tiempo, antes de que esta mezcla entonces se ponga en contacto con los componentes de reacción de la polimerización restante formando una segunda mezcla del segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el
15 primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno, o tanto el primer como segundo compuesto de metallocenos puede precontactarse con varios otros componentes de reacción de polimerización, incluyendo pero no limitados a, por ejemplo, un monómero de α -olefina y
20 opcionalmente un cocatalizador organoaluminio, durante algún periodo de tiempo antes de que esta mezcla se ponga en contacto con los componentes de reacción de polimerización restantes incluyendo, pero no limitados a, un activador-soporte. En este aspecto, la primera mezcla es
25 típicamente denominada la mezcla "precontactada" y

14

comprende componentes precontactados, y la segunda mezcla es típicamente llamada la mezcla "poscontactada" y comprende componentes postcontactados.

Por ejemplo, la mezcla de al menos un primer
5 metaloceno, al menos un segundo metaloceno, monómero de olefina, y compuesto cocatalizador organoaluminio, antes que nada se pone en contacto con el activador-soporte, es un tipo de mezcla "precontactada". Precontactar los componentes de la composición catalizadora también puede
10 ocurrir en más de una etapa, dando surgimiento a una primera mezcla precontactada, una segunda mezcla precontactada y similares. Una vez que todos los componentes de la composición están en contacto, esta mezcla se llama la mezcla "poscontactada". Por ejemplo, una
15 vez que la mezcla del primer metaloceno, segundo metaloceno, monómero, cocatalizador organoaluminio, y el activador-soporte se ha formado poner en contacto cualesquier componentes del catalizador restante con la mezcla precontactada final, esta mezcla se llama la mezcla
20 "poscontactada". Esta terminología se usa con respecto de que tipo de reacción, si la hay, ocurre entre los componentes de las mezclas. Por ejemplo, de acuerdo a esta descripción, es posible para el precontacto de un compuesto de organoaluminio, una vez que se mezcla con el metaloceno
25 o metalocenos y el monómero de olefina. Tiene una



formulación y estructuras químicas diferentes de la distinta de un compuesto organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada.

La invención también comprende métodos para hacer
5 composiciones catalizadoras que utilizan al menos un primer metaloceno, al menos un segundo metaloceno, al menos un cocatalizador opcional, tal como un aluminóxano, y al menos un activador, en donde cada uno de estos componentes se describe en la presente. Los métodos de esta invención
10 incluyen precontactar cualesquier componentes catalizadores seleccionados, por ejemplo, el primer o segundo metaloceno o ambos del primer y segundo metaloceno, opcionalmente con un cocatalizador organoaluminio y opcionalmente con una olefina, típicamente pero no necesariamente, un monómero a
15 ser polimerizado o copolimerizado, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con cualesquier componentes catalizadores restantes, en este ejemplo, el activador, tal como un activador-soporte.

La presente invención además comprende nuevas
20 composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, y métodos para la polimerización de olefinas que resultan en la productividad mejorada. En un aspecto, estos métodos pueden llevarse a cabo sin la necesidad de utilizar las concentraciones de
25 gran cantidad en exceso del metil aluminóxano (MAO)

73

cocatalizador, o la composición catalizadora puede estar sustancialmente libre de MAO. Es decir, las composiciones catalizadoras de esta invención tienen actividad de polimerización en la ausencia sustancial de los aluminóxanos. Sin embargo, esta invención también proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer metaloceno, un segundo metaloceno, y un aluminóxano. En este aspecto, la composición catalizadora no se requiere que comprenda un activador-soporte, en donde el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente, y la composición catalizadora tampoco se requiere que comprenda un compuesto organoaluminio. Adicionalmente, esta invención abarca un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para producir el polímero. Además en un aspecto, esta invención proporciona métodos para la polimerización de olefinas utilizando las composiciones catalizadoras preparadas como se describe en la presente.

La presente invención también abarca nuevas poliolefinas. Esta invención también proporciona un artículo que comprende el polímero producido con la composición catalizadora de esta invención.

Estas y otras características, aspectos, modalidades, y ventajas de la presente invención llegarán a

ser aparentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características que llegarán a ser aparentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La FIGURA 1 ilustra las fórmulas de algunos metallocenos específicos que puede utilizarse en esta invención, como se proporciona en los Ejemplos.

10 La FIGURA 2 proporciona la comparación de cromatogramas de permeación en gel (GPCs) para homopolímeros y copolímeros de etileno de los Ejemplos 1-6 (E1-E6), preparados como se proporciona en la Tabla 1.

La FIGURA 3 proporciona la comparación de
15 cromatogramas de permeación en gel (GPCs) para copolímeros de etileno preparados de acuerdo a los Ejemplos inventivos 7-13 (E7-E13), preparados como se proporciona en la Tabla 2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 La presente invención proporciona nuevas composiciones, nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, métodos para utilizar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas, polímeros de olefina, y varios artículos
25 preparados de los polímeros de olefina. En un aspecto, esta

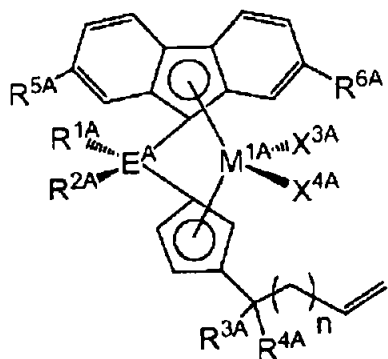
75

invención abarca una composición catalizadora que comprende: al menos un primer metaloceno, por ejemplo, ansa-compuesto de metalocenos puenteados fuertemente que contienen una porción pendiente que contiene una olefina
5 unida a al menos uno de los ligandos tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilos unidos al átomo de puente del ligando de puente; al menos un segundo metaloceno, por ejemplo, un metaloceno sin puente que comprende dos ligandos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos, dos
10 ligandos indenilo opcionalmente sustituidos, o un ciclopentadienilo sustituido y un ligando indenilo opcionalmente sustituido; opcionalmente, al menos un cocatalizador organoaluminio; y al menos un activador. En un aspecto, el activador puede comprender un activador-soporte
15 Es decir usado junto con un cocatalizador organoaluminio. También en este aspecto, esta invención abarca una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de los componentes del catalizador descritos en la presente.

20 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un activador, en
25 donde: a) al menos un primer metaloceno comprende un

46

compuesto que tiene la fórmula:



(IA), en donde

M^{1A} es zirconio o hafnio;

X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo; EA es C o Si;

R^{1A} y R^{2A} son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo;

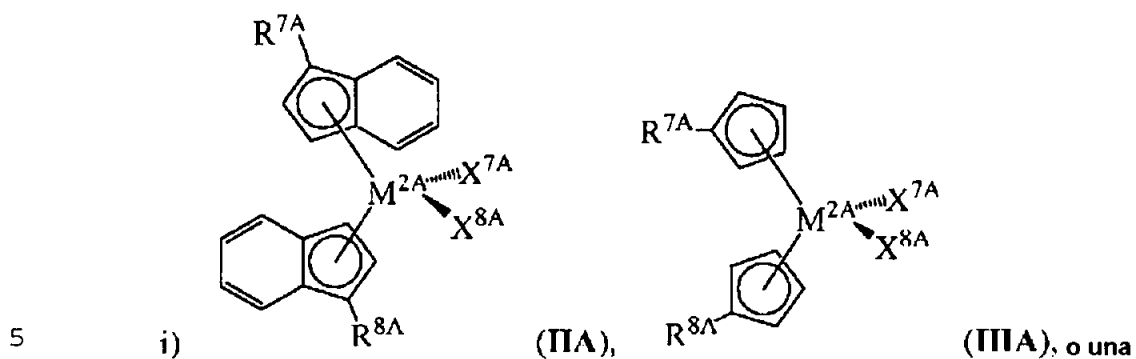
R^{3A} y R^{4A} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

R^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

b) al menos un segundo metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

77



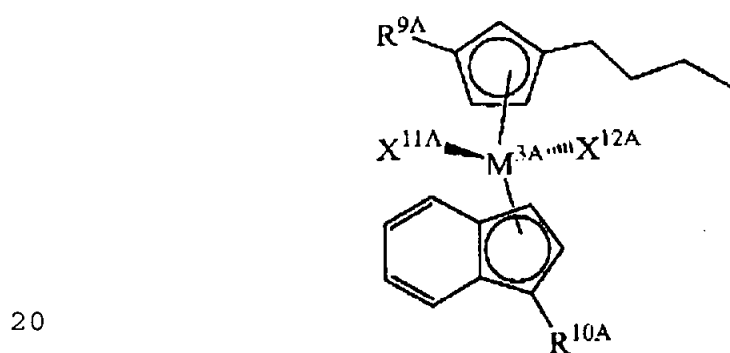
combinación de los mismos, en donde

M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio;

X^{7A} y X^{8A} , en cada incidencia, son
10 independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;
y

R^{7A} y R^{8A} , en cada caso, son independientemente H,
metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$,
 $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$;

15



ii) (IVA), en donde

M^{3A} es zirconio o hafnio; R^{9A} es H o CH_3 ;

R^{10A} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$,
25 $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$; y

700

X^{11A} y X^{12A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo; o

iii) cualquier combinación de los mismos;

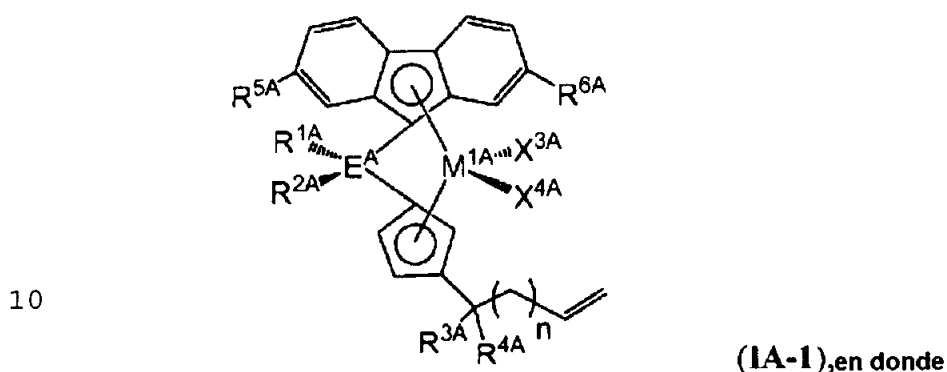
c) al menos un compuesto organoaluminio comprende
5 trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, dietilaluminio etóxido, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

10 d) al menos un activador es un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de
15 zinc, heteropolitungstos, titania, zirconio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y el anión para retiro de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato,
20 fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

25 Aún otro aspecto de esta invención proporciona

una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un activador, en donde: a) al menos un primer metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



M^{1A} es zirconio o hafnio;

X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno de X^{3A} y X^{4A} es bencilo, fenilo, o metilo;

EA es C o Si;

R^{1A} y R^{2A} son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{4A} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

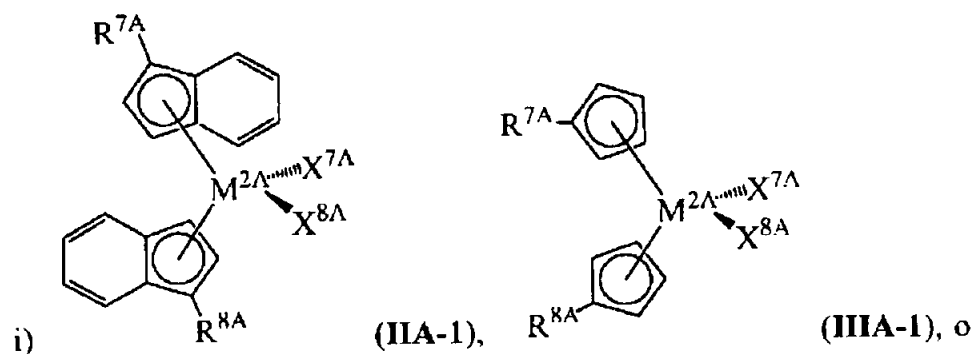
R^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo

8

hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

b) al menos un segundo metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

5



10

una combinación de los mismos, en donde

M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio;

X^{7A} y X^{8A} , en cada caso, son independientemente F,

Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno

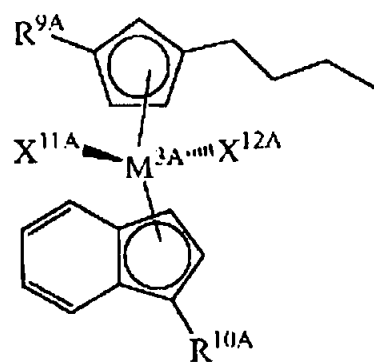
15 de X^{7A} y X^{8A} es bencilo, fenilo, o metilo,; y

R^{7A} y R^{8A} , en cada caso, son independientemente H,

metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$,

$CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$;

20



(IVA-1), en donde

25

15

M^{3A} es zirconio o hafnio;

R^9A es H o CH_3 ;

$R^{10}A$ es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$; y

5 X^{11A} y X^{12A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno de X^{11A} y X^{12A} es bencilo, fenilo, o metilo;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

10 c) al menos un activador es un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, en donde:

 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de
15 zinc, heteropolitungstos, titania, zirconio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y el anión para retiro de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato,
20 fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

Composición Catalizadora y Componentes

La presente invención proporciona, en un aspecto, una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un primer metaloceno, al menos un
5 segundo metaloceno, al menos un activador-soporte; y opcionalmente, al menos un co-catalizador. Cada uno de estos componentes además se describe en lo siguiente.

El Primer Compuesto de Metaloceno

10 En un aspecto, el primer metaloceno de la presente invención es típicamente un compuesto ansa-metalocenos fuertemente puenteados que contienen una porción pendiente que contiene olefina unida a al menos a uno de los ligandos tipo ciclopentadienilo, y también
15 contiene uno o dos grupos arilos unidos al átomo de puente del ligando de puente. Como se utiliza en la presente, el término de puente o ansa-metaloceno se refiere simplemente a un compuesto metaloceno en el cual los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula se unen por una porción
20 de puente, y estos términos pueden usarse intercambiablemente con el término primero del metaloceno por completo. Los ansa-metalocenos útiles son típicamente "puenteados fuertemente", significa que los dos ligando tipo η^5 -cicloalcadienilo se conectan por un grupo de puente
25 en donde el enlace más corto de la porción de puente entre

los ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo sencillo. Además la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo, aunque este átomo de puente es sustituido. Por lo tanto, el primer
5 metaloceno de esta invención típicamente comprende compuestos de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo) de puente, en donde las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo sustituidos, ligandos indenilo sustituidos, ligandos fluorenilo sustituidos, y similares,
10 en donde un sustituyente en estos ligandos de tipo ciclopentadienilo es un grupo de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y en donde E se une tanto a ligandos de tipo
15 ciclopentadienilo. En este aspecto, R^1 y R^2 puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo.

20 En este aspecto, un sustituyente en los ligandos de tipo ciclopentadienilo del metaloceno puede ser un grupo de puente que tiene la fórmula $>CR^1R^2$, $>SiR^1R^2$, $>GeR^1R^2$, o $>SnR^1R^2$, en donde R^1 y R^2 puede ser independientemente seleccionado de un grupo alquilo o un grupo arilo,
25 cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono,

54

o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo. Ejemplos de grupos ER^1R^2 de puente incluyen, pero no se limitan a, $>CPh_2$, $>SiPh_2$, $>GePh_2$, $>SnPh_2$, $>C(tolil)_2$, $>Si(tolil)_2$, $>Ge(tolil)_2$, $>Sn(tolil)_2$, $>CMePh$, $>SiMePh$,
 5 $>GeMePh$, $>SnMePh$, $>CEtPh$, $>CPrPh$, $>CBuPh$, $>CMe(tolil)$, $>SiMe(tolil)$, $>GeMe(tolil)$, $>SnMe(tolil)$, $>CHPh$, $>CH(tolil)$, y similares.

Además, al menos un sustituyente en al menos uno de los ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo es un grupo
 10 hidrocarbilo que contiene olefina sustituida o no sustituida, que tiene hasta 12 átomos de carbono, el cual se refiere en la presente como un "grupo alquenilo," con respecto a la regioquímica de la funcionalidad alqueno. En este aspecto, este grupo hidrocarbilo que contiene olefina
 15 se une a uno de los ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo del ligando de puente, en donde el enlace olefínico es distal a partir del ligando tipo η^5 -cicloalcadienilo, y por lo tanto puede describirse como un grupo alquenilo pendiente. Además un sustituyente en un ciclopentadienilo sustituido,
 20 un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido del metaloceno comprende un grupo alquenilo, en cuyo caso los ansa-metalocenos pueden describirse como que contiene una cadena hidrocarbilo unida a uno de los ligandos tipo ciclopentadienilo que comprenden una porción olefínica.

25 Además en un aspecto, al menos un primer

metalloceno comprende un ansa-metalloceno que tiene la fórmula:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ (M1-A), en donde

M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

5 (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido; un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de
10 germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo; al menos un
15 sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilóxido, un grupo
20 hidrocarbilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) $OBRA^A_2$ o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y cualquier sustituyente adicional en el
25 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido,

56

fluorenilo sustituido, o grupo alquenilo sustituido es
 independientemente un grupo alifático, un grupo aromático,
 un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y
 cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo
 5 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo
 carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de
 los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o
 hidrógeno.

En otro aspecto, al menos un primer metalloceno
 10 comprende un ansa- metalloceno que tiene la fórmula:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1(M1-B)$, en donde

M^1 es titanio, zirconio o hafnio ;

(X^1) y (X^2) son independientemente un
 ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un
 15 fluorenilo sustituido; un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un
 grupo de puente que tiene la fórmula

ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un
 átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de
 estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y
 20 R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo
 arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de
 carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es
 un grupo arilo; al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es
 un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene
 25 hasta 12 átomos de carbono;

5

(X³) y (X⁴) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBRA^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X³) y (X⁴) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; y cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o grupo alqueno sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

Adicional a este aspecto, al menos un primer metaloceno también puede comprender cualquier combinación de metalocenos que tienen la fórmula (X¹)(X²)(X³)(X⁴)M¹, en donde los sustituyentes y los metales se definen en lo anterior. Es decir, al menos un primer metaloceno puede comprender cualquier combinación de (M1-A) y (M2-B). En

otro aspecto de la presente invención, ese grupo alquenilo, es decir, el grupo hidrocarbilo que contiene olefina se une a uno de los ligando tipo η^5 -cicloalcadienilo del primer ligando de puente del metaloceno, puede tener hasta 5 aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquenilo puede tener hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, up a aproximadamente 8 átomos de carbono, o up a aproximadamente 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupo alquenilos incluye, pero no se limita a, butenilo, 10 pentenilo, hexenilo, hepteniolo, u octenilo. En otro aspecto, el grupo alquenilo es 3-butenilo o 4-pentenilo. Además en un aspecto, el grupo insaturado pendiente puede contener el enlace doble de carbono-carbono a partir de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 átomos de carbono 15 eliminados del ligando tipo ciclopentadienilo por si mismo, y en otro aspecto, desde 3 a aproximadamente 4 átomos de carbono eliminados del ligando tipo ciclopentadienilo por si mismo.

En aún otro aspecto, el grupo hidrocarbilo que 20 contiene olefina, es decir el grupo alquenilo, puede ser sustituido o no sustituido. Por ejemplo, cualquier sustituyente en el grupo alquenilo, cuando está presente, puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una 25 combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo

59

oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo
 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo
 sílice, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo de
 plomo, un grupo de boro, un grupo de aluminio, un grupo
 5 inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado
 sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de
 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o
 hidrógeno. Hidrógeno se lista como un sustituyente posible
 en el grupo alqueno en el contexto cuyo hidrógeno puede
 10 agregarse a una porción insaturada dentro del grupo
 alqueno, siempre y cuando no destruya el grupo alqueno.
 Además hidrógeno es un sustituyente posible en cualquier
 porción insaturada dentro del grupo alqueno siempre y
 cuando no se agregue a través de la porción muy olefina
 15 necesaria para este grupo que se considerará en
 un grupo. Además, esta descripción de otros sustituyentes
 en el grupo de átomo de alqueno puede incluir análogos
 sustituidos por heteroátomo lineal, ramificado, sustituido,
 no sustituido de estas porciones. Ejemplos de grupos
 20 hidrocarbilo olefínicos, específicamente grupos alqueno,
 que pueden unirse a al menos una porción tipo
 ciclopentadieno incluye, pero no se limita a, 3-butenil(-
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenil(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5-hexenil(-
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6-heptenil(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7-
 25 octenil(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-metil-3-butenil[-

66

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 4-metil-3-pentenil [$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$],
 1,1-dimetil-3-butenil [$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$], 1,1-dimetil-4-
 pentenil [$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$], y similares, o un análogo
 sustituido de los mismos. En un aspecto, el grupo
 5 insaturado unido al grupo de puente puede ser 3-butenil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), o un análogo
 sustituido del mismo.

Además para contener un grupo de puente que tiene
 la fórmula ER^1R^2 y al menos un grupo alquenilo como se
 10 describe en la presente, los ligandos tipo
 ciclopentadienilo del primer metaloceno puede también tener
 otros sustituyentes. Por ejemplo, estos sustituyentes
 pueden seleccionarse de los mismos grupos o porciones
 químicas que pueden servir como los ligandos (X) y (X^4) del
 15 primer metaloceno. Además cualquier sustituyente adicional
 en los ligandos tipo ciclopentadienilo; y cualquier
 sustituyente en el grupo alquenilo sustituido; y (X^3) y
 (X^4) puede ser independientemente seleccionado de un grupo
 alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una
 20 combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo
 oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo
 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo
 sílice, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo de
 plomo, un grupo de boro, un grupo de aluminio, un grupo
 25 inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado

sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición catalizadora. Además, esta
5 lista incluye sustituyentes que pueden caracterizarse en más de una de estas categorías tal como bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por lo tanto idea de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye parcialmente indenilos y fluorenilos saturados incluyendo, pero no
10 limitados a, grupos tetrahydroindenilo, grupos tetrahydrofluorenilo, y grupos octahydrofluorenilo.

Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado en lo
15 siguiente en el cual R se utiliza en la forma genérica, al menos que se especifique de otra forma, R se selecciona independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos,
20 incluyendo pero no se limita a, un haluro-, un alcóxido-, o un análogo o derivado sustituido por amida del mismo; cualquiera de los cuales son tiene aproximadamente 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También incluidos en estos grupos están cualesquier análogos no sustituidos,
25 ramificados, o lineales del mismo.

62

Ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los análogos o derivados sustituidos, insustituidos, ramificados, y lineales del mismo, en cada ocurrencia tiene desde uno a aproximadamente 20 átomos de carbono. Además grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tal como parafinas y alquenos. Por ejemplo, grupos alifáticos como se utilizan en la presente incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, tert-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, penteno, buteno, y similares.

Ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antraceno, y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en cada caso que tienen desde 6 a aproximadamente 25 carbonos. Derivados sustituidos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, tolueno, xileno, mesitilo, y similares, incluyendo cualesquier derivado sustituido de heteroátomo de los mismos.

Ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas,

cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tal como fenilo, bigrupos cíclicos y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en cada caso tienen desde aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

5 De este modo los grupos cíclicos sustituidos por heteroátomo tales como furanilo se incluyen en la presente.

En cada incidencia, grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$ en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 5, inclusive; $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$ en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 11, inclusive; o $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$ en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada incidencia y como se define en lo anterior, R es independientemente seleccionado de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero no se limita en, un haluro-, un alcóxido, o un derivado sustituido por amida o análogo del mismo; cualquiera de los cuales son cualquiera de los cuales 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se

67

limitan a: $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; cualquier regioisómero del mismo, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

Ejemplos de haluros, en cada caso, incluye fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro. En cada incidencia, grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-\text{OR}$) y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en donde R es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi grupos ($-\text{OR}$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada incidencia, grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, $-\text{SR}$ y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituido alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

65

En cada incidencia, grupos de nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, los que incluyen, pero no se limitan a, $-NR^2$ o grupos piridilo, y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en donde R en
5 cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituido alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

En cada incidencia, grupos de fósforo son grupos
10 que contienen fósforo, los que incluyen, pero no se limitan a, $-PR^2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituido alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente
15 20 átomos de carbono.

En cada incidencia, los grupos arsénicos son grupos que contienen arsénico, los que incluyen, pero no se limitan a, $-AsR^2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo, en donde R en cada caso es alquilo,
20 cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituido alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

En cada incidencia, grupos carbono son grupos que contiene carbono, los que incluyen, pero no se limitan a,
25 grupos haluro de alquilo que comprenden grupos sustituido

66

por haluro de alquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos alquenilo o haluro de alquenilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, aralquilo o grupos haluro de aralquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y similares, incluyendo derivados sustituidos del mismo.

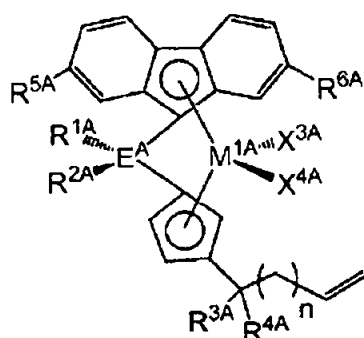
En cada incidencia, los grupos de silicón son grupos que contienen silicón, los que incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo tal como grupos alquilosililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilosililo, grupos siloxi, y similares, los cuales en cada caso tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo, grupos de silicón incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada incidencia, grupos de boro son grupos que contienen boro, los que incluyen, pero no se limitan a, $-BR^2$, $-BX^2$, $-BRX$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituido alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

En otro aspecto de esta invención, (X^3) y (X^4) son independientemente seleccionado de un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y

un grupo cíclico, un grupo amido, un grupo fosfido, un grupo alquilóxido, un grupo arilóxido, un alcansulfonato, un arenosulfonato, o un trialquilosililo, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro. En aún otro aspecto, (X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) $OBRA^A_2$ o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono. En aún otro aspecto, (X) y (X^4) son independientemente seleccionado de a hidrocarbilo que tienen desde 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un haluro. En otro aspecto, (X^3) y (X^4) son independientemente seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, o yodo. En aún otro aspecto, (X^3) y (X^4) are cloruro. En aún otro aspecto, (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 .

En aún otro aspecto, al menos un primer metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IA), en donde

5

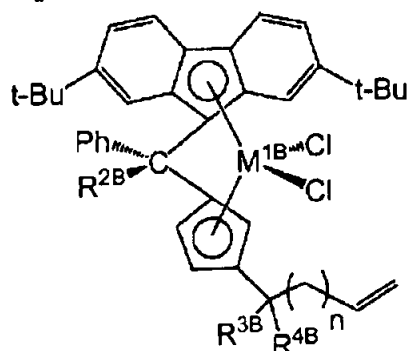
M^{1A} es zirconio o hafnio;

X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

E^A es C o Si;

10 R^{1A} y R^{2A} son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo; R^{3A} y R^{4A} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, 15 cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno; n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

R^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno. En aún otro aspecto, al menos un primer 20 metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IB), en donde

25