

Industria y Comercio

SUPERINTE

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-075386-00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 164

PC T
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

11-75386

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO PROCESOS PARA PRODUCIR DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR MAS AMPLIA CON UNA DISTRIBUCION DE COMONOMERO INVERSO Y NIVELES BAJOS DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 10/02

71. SOLICITANTE Chevron Phillips Chemical Company LP.

DOMICILIO The Woodlands, Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

18-07-2011



No. 11-075386-00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 164

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1 SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: Chevron Phillips Chemical Company LP

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

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

Lugar de Constitución: Texas, Estados Unidos de América

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

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

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/006564 Fecha 16 de diciembre de 2009

Publicación Internacional No. WO 2010/080106 A1 Fecha 15 de julio de 2010

6 TÍTULO (54) PROCESOS PARA PRODUCIR DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR MAS AMPLIA CON UNA DISTRIBUCION DE COMONOMERO INVERSO Y NIVELES BAJOS DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA.

7 Clasificación Internacional (51) C08F 10/02

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

18 de diciembre de 2008

(31) Número de Solicitud

12/338,225

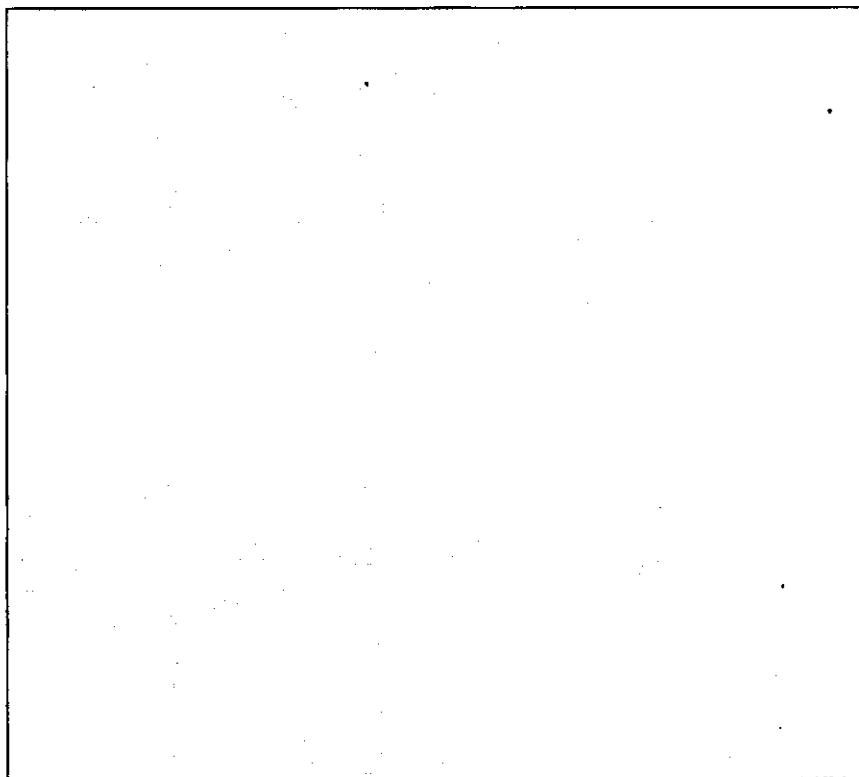
9 Comprobante de pago No. 11-48208 // 11-48221 // 11-48288 // 11-48494 **Fecha** 19 de mayo de 2011

10

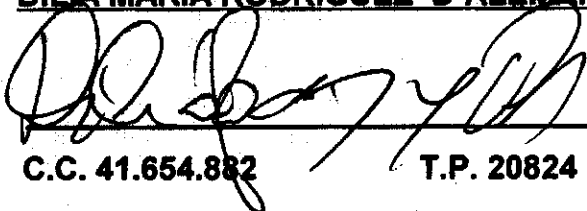
ANEXOS

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

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

INVENTORES

(2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);

(1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);

(636 SE Kenwood Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América):

(474 Rd 30, Niotaze, Kansas 67355, Estados Unidos de América);

(400512 W. 1200 Road, Dewey, Oklahoma 74029, Estados Unidos de América);

(1215 Arbor Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);

(108 SE Martin Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);

(6831 W 84th Street, N, Owasso, Oklahoma 74005, Estados Unidos de América);

(5631 Chestnut Hill, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América);

(1208 SE Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006, Estados Unidos de América).

2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048208

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-075386- -00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 164

Bede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 016000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 19 de 2011 - 16:45:30

3

12-2989

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048221

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	500.000.00	500.000.00
			===== \$500.000.00 =====	

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-075386- -00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 164

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-610165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 19 de 2011 - 16:45:30

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048288

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	200.000.00	200.000.00
				\$200.000.00
			=====	

SON: **DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-075386- -00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 164

5

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 20 de 2011 - 07:41:42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048494

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2.000.00	2.000.00
				<u>\$2.000.00</u>
			=====	

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-075386- -00000-0000

Fecha: 2011-06-16 15:30:28 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Evt: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 164

6

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 20 de 2011 - 08:37:48

5 Corp. P. 853 ④
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06/542 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahíta Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

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

Clarke, Modet & Co.

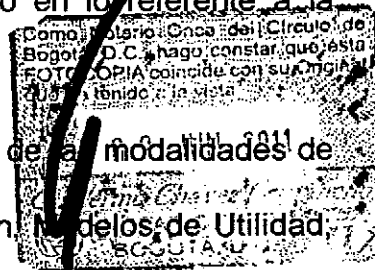
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

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

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



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

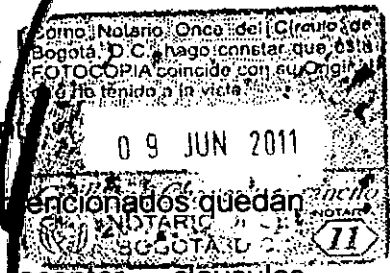
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

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

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

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

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



8

06/542

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

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

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

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

Por: (Firmado) Michael E. Lee

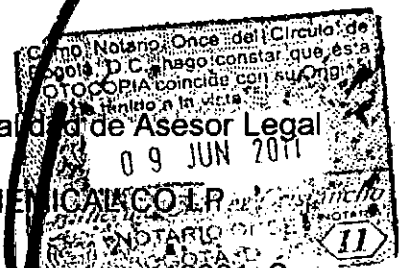
Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

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

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

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

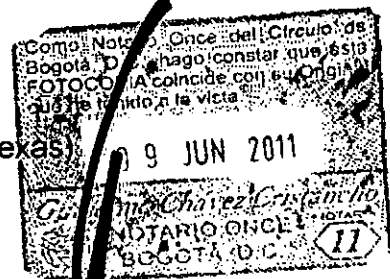
LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(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



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

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

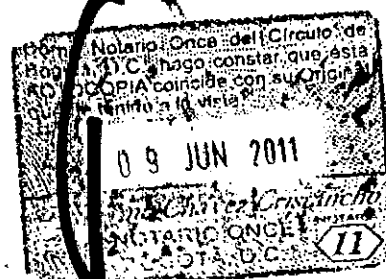
1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. Ha sido firmado por KIM GREGG
3. Obrando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Comisión vence 08-03-10

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/cik

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 Piedrahíta Aguilera
05/542
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHÍTA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA





1-853.

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
Notario Once del Circulo de
Boquilla C. hago constar que esta
FOTO copia coincide con su Original
que he exhibido a la vista
10 9 JUN 2011
Notario Once
11

Roger Williams

Roger Williams
Secretary of State

TRADUCCION ST/clkl No. 0.6
JUAN PABLO MED. AFILIA ALON
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



12

COLOMBIA

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

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Michael E. Lee

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

Chevron Phillips Chemical CO LP

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de Delaware

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

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

Dado y firmado en

a los

TRADUCCION OFICIAL No. 081542

JUAN PABLO RIVERA ANITA AGUILERA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 713 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Michael E. Lee

legal representative(s) of

Chevron Phillips Chemical CO

an organization existing under the laws of

Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at

10001 Six Pines Dr, The Woodlands, TX

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

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

Granted and signed at

on this

16

day of

October

of 2006

13

Michael E. Lee

Assistant General Counsel -- IP

TRADUCCION OFICIAL No. 001512
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2005
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 16 días del mes de Octubre 20006 de
el Notario que suscribe DA FE de que:

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

Notario Público

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

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

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

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

Notario Público

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

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante
quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia
1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce 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.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

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

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

1. Michael E. Lee
(name of the person who signs the power of attorney)
of _____ legal _____ age _____ and _____
domiciled in Conroe, Texas set his hand on
the foregoing document.
2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to
execute the document.
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity
of Assistant General Counsel - IP
of the juridical person Cherna Phillips Chemical Co LP
4. The mentioned juridical person with place of business
in 10001 Sky Pkwy Dr The Woodlands TX
is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for
which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate
purposes.
5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her
representation is legal and that he/she is empowered to grant this power
of attorney.
6. I have based the above certifications 3, 4
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
Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

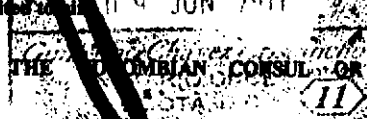
1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)
of legal age and domiciled at _____
signed in his presence the foregoing
document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal
capacity to execute the document.

Notary Public

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

For all other countries the _____ must issue a certification
1) that the corporate purpose of the _____ is within the scope of its corporate
purposes, 2) that the corporate purpose of the _____ is within the scope of its corporate
purposes, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered
to do it. The Consul will certify that the documents evidencing those
circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE _____ CONSUL OR BY
APOSTILLE.



RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso de polimerización que se lleva a cabo por el contacto de un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina en presencia de hidrógeno y una composición de catalizador a base de metalloceno. También se proporcionan los polímeros producidos desde el proceso de polimerización, y estos polímeros tienen una distribución comonomérica inversa, bajos niveles de ramificaciones de cadena larga y una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.

PROCESOS PARA PRODUCIR DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR MAS
AMPLIA CON UNA DISTRIBUCION DE COMONOMERO INVERSO Y NIVELES
BAJOS DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención describe generalmente el campo de catálisis de polimerización de olefinas, composiciones catalizadoras, métodos para la polimerización y
10 copolimerización de olefinas y poliolefinas.

Homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de poliolefina, etc, se pueden producir utilizando varias combinaciones de sistemas catalizadores y procesos de polimerización. Un método que puede utilizarse para producir
15 dichas poliolefinas emplea un sistema catalizador basado en metaloceno. En general, catalizadores de metaloceno producen poliolefinas con una distribución de peso molecular reducida. Mientras un polímero que tiene una distribución de peso molecular reducida puede ser ventajoso en ciertas operaciones
20 de procesamiento de polímeros y aplicaciones de uso final, puede ser un inconveniente en otros. Por ejemplo, polímeros con distribución molecular de peso reducida pueden requerir el uso de un aditivo de fluoropolímero a fin de procesar el polímero en velocidades de producción deseables sin
25 inestabilidades del flujo, tal como fractura de fusión, en algunas operaciones de procesamiento de polímeros. El uso de

una ayuda del procesamiento de fluoropolímero incrementa el costo de producir un artículo terminado del polímero. Estabilidad en otras operaciones de procesamiento de polímeros, tal como película de soplado y moldeo por soplado, a menudo se reduce con un polímero de distribución del peso molecular reducida, en comparación con los polímeros de distribución de peso molecular más amplia, que resulta en velocidades de producción o rendimiento reducido.

Sistemas de catalizador basados en metalloceno generalmente producen polímeros con una distribución de peso molecular reducida. Otros sistemas de catalizador, tal como cromo o tipo Ziegler, pueden producir polímeros de distribución de peso molecular más amplia. Sin embargo, cuando un cromo o un sistema de catalizador de Ziegler se emplea, el uso del hidrógeno en la polimerización de olefina provoca una reducción de la distribución de peso molecular del polímero.

Por lo tanto, puede ser beneficioso para producir, en presencia de hidrógeno, un polímero de distribución de peso molecular más amplia usando un sistema de catalizador basado en metalloceno. En consecuencia, es con estos fines que la presente invención está dirigida.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona generalmente a composiciones de catalizadores, métodos para la preparación
5 de composiciones de catalizador, métodos para el uso de composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas utilizando dichas composiciones de catalizador, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. De acuerdo con un aspecto de la
10 presente invención, un proceso de polimerización de olefina se describe que se puede usar para producir, por ejemplo, copolímeros de etileno. Este proceso comprende de:

poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y al menos un comonómero de
15 olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde:

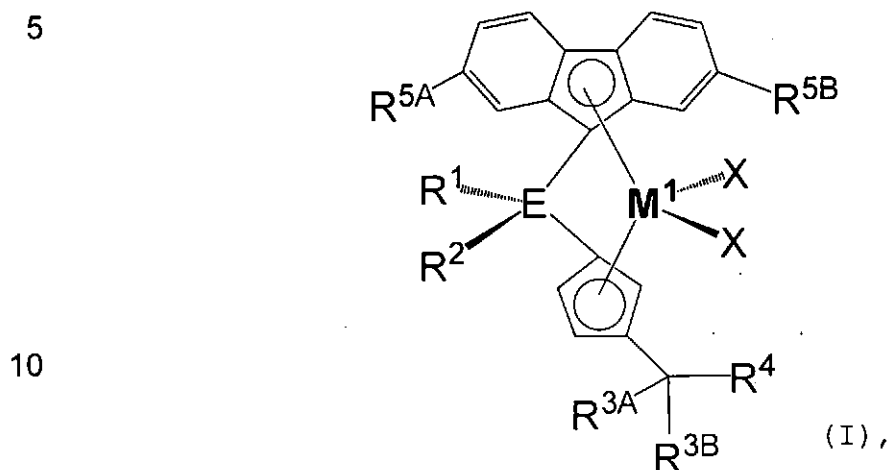
la composición de catalizador comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metalloceno y al menos un activador;

20 el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, y

el polímero de olefina tiene una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.

Opcionalmente, compuestos de organoaluminio se
25 pueden emplear en esta composición de catalizador y el

proceso de polimerización. Al menos un compuesto de metaloceno es un compuesto de metaloceno con puente que tiene un ciclopentadienilo y un radical fluorenilo, y se representa por la siguiente fórmula:



en donde:

M^1 es Ti, Zr, o Hf;

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales pueden tener hasta 20 átomos de carbono;

20 E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de

25

carbono;

R^4 es un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo
5 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

Polímeros de olefina se pueden producir utilizando las composiciones de catalizador y métodos para polimerización de olefina descrito aquí. Por ejemplo, un polímero de etileno de la presente invención se caracteriza
10 por las propiedades del polímero siguientes:

un índice de fusión de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 g/10 min;

una relación de M_w/M_n de aproximadamente 3 a aproximadamente 6;

15 una distribución de comonomero inverso;

menos de aproximadamente 0.05 ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1000 átomos de carbono total, y

menos de aproximadamente 5% en peso del polímero eluido debajo de una temperatura de 40°C en una prueba de

20 ATREF.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra las estructuras de los
25 compuestos de metalloceno MET 1, MET 2 y MET 3, usadas en los

ejemplos que siguen.

La figura 2 ilustra las definiciones de D90 y D10 en una curva de distribución de peso molecular.

La figura 3 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1-2.

La figura 4 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 3-7.

La figura 5 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 8-14.

La figura 6 se presenta una gráfica de las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros del ejemplo 9 y el ejemplo 12.

La figura 7 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 15-20.

La figura 8 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del ejemplo 15 y ejemplos 21-25.

La figura 9 presenta una gráfica de las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 20-25.

La figura 10 presenta una gráfica de las

distribuciones de ramificaciones de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 26-28.

La figura 11 presenta una gráfica de la viscosidad de corte cero frente a peso molecular promedio en peso, especialmente, $\log (\eta_0)$ frente a $\log (M_w)$, para los polímeros de los ejemplos 3-6, 8-11, y 17-27.

La figura 12 presenta una gráfica de los perfiles ATREF de los polímeros de los ejemplos 20-26.

La figura 13 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 29-32.

Definiciones y abreviaturas

Para definir con mayor claridad los términos usados aquí, las siguientes definiciones y abreviaturas se proporcionan. En la medida en que cualquier definición o el uso proporcionado por cualquier documento incorporado aquí por los conflictos de referencia con la definición o uso provisto aquí, la definición o uso provisto aquí en controla.

ATEF - Fraccionamiento de elusión de enjuague a temperatura analítica.

D10 - El peso molecular en el cual 10% del polímero en peso tiene peso molecular más alto.

D90 - El peso molecular en el cual 90% del polímero en peso tiene peso molecular más alto.

HLM1 - índice de fusión de carga alto

LCB - Ramificaciones de cadena larga

M - peso molecular.

Me - Metilo.

5 MI - índice de fusión

Mn - Número - peso molecular promedio

Mw - Peso - peso molecular promedio

Mw/Mn - Relación es una medida de la distribución
de peso molecular, también referido como el índice de
10 polidispersidad.

η_0 - viscosidad de corte cero

Ph - fenilo

SCB - ramificaciones de cadena corta

SCBD - distribución de ramificación de cadena
15 corta, o distribución de ramificación de cadena corta.

t-Bu - terc-butilo o t-butilo.

TC - carbonos totales, o átomos de carbono totales

TIBA - Triisobutilaluminio

TNBA - Tri-n-butilaluminio

20 El término "polímero" se usa aquí genéticamente
para incluir homopolímeros de olefina, copolímeros,
terpolímeros y así sucesivamente. Aunque el término polímero
incluye homopolímeros, la presente invención está
principalmente dirigida a polímeros derivados de un monómero
25 de olefina y al menos un comonómero de olefina. Por lo tanto,

un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros olefinas. En consecuencia, "polímero" incluye copolímeros, terpolímeros, etc, que se deriven de cualquier monómero de olefina y comonómero(s) aquí descritos. Del mismo modo, un polímero de etileno puede incluir los copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y lo similar. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, se puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y comonómero son etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se puede clasificar como un copolímero etileno/1-hexeno.

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

Hidrógeno en esta descripción puede referirse a hidrógeno (H_2) que se usa en un proceso de polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), que puede estar presente en el compuesto de metalloceno con puente de fórmula (I). Cuando se usa para referirse a un átomo de hidrógeno, el hidrógeno se

desplegará como "H", mientras que si la intención es describir el uso del hidrógeno en un proceso de polimerización, simplemente será referido como "hidrógeno".

El término "co-catalizador" se utiliza generalmente para referirse aquí a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición del catalizador. Adicionalmente, "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición de catalizador, incluyendo pero sin limitarse a, compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe aquí. El término "co-catalizador" se utiliza, independientemente de la función real de los compuestos o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se utiliza para distinguir este componente de la composición del catalizador del componente de metaloceno.

El término "compuesto fluoroorgano de boro" se usa aquí con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto fluoroorgano borato" también tiene su significado usual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorgano de boro de forma $[\text{catión}]^+ [BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorados. Materiales de estos tipos son en general y colectivamente como "compuestos organoboron u organoborato".

El término "producto de contacto" se utiliza aquí para describir las composiciones en donde los componentes se ponen en contacto juntos en cualquier orden, en cualquier manera y por cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los
5 componentes pueden ser contactados por combinación o mezclado. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en la presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas aquí. La combinación de materiales adicionales o componentes se puede
10 hacer por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos, no requeridos para los
15 componentes respectivos para reaccionar entre sí.

El término mezcla "pre-contactada" se utiliza aquí para describir una primera mezcla de los componentes de catalizador que se ponen en contacto para un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla se utilice para
20 formar una mezcla "post-contactada" o la segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto para una segundo período de tiempo. A menudo, la mezcla pre-contactada describe una mezcla de compuesto de metaloceno (o compuestos), monómero de olefina, y compuesto de
25 organoaluminio (o compuestos), antes de que esta mezcla se

ponga en contacto con un activador(es) y/o activador-soporte(s) y compuesto(s) de organoaluminio adicionales. Por lo tanto, pre-contactado describe componentes que se utilizan para contactar entre sí, pero antes de entrar en contacto con los componentes en la segunda mezcla post-contactada. Por consiguiente, esta invención de vez en cuando se distingue entre un componente utilizado para preparar la mezcla pre-contactada y el componente después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible para el compuesto de organoaluminio pre-contactado, una vez que se entra en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, que han reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente de la del compuesto de organoaluminio distinto utilizada para preparar la mezcla pre-contactada. En este caso, el compuesto de organoalumininio pre-contactado o componente se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usa para preparar la mezcla pre-contactada.

De manera alternativa, la mezcla pre-contactada puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno y compuesto(s) de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con el activador(es) y/o activador-soporte(s). Esta mezcla pre-contactada también puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina, y activador(es) y/o activador-soporte(s), antes de que esta

mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos de organoaluminio co-catalizadores.

De manera similar, el término mezcla "post-contactada" se utiliza aquí para describir una segunda mezcla de los componentes de catalizador que se ponen en contacto por un segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es el "pre-contactado" o primera mezcla de los componentes de catalizador que se ponen en contacto por un primer período de tiempo. Usualmente, el término mezcla "post-contactada" se utiliza aquí para describir la mezcla de compuesto(s) metaloceno, monómero de olefina, compuesto(s) de organoaluminio, y activador(es) y/o activador-soporte(s) formado del contacto de la mezcla pre-contactada de una porción de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales añadidos que hacen la mezcla post-contactada. Frecuentemente, el activador y/o soporte activador es un compuesto de óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para hacer la mezcla post-contactada puede ser un compuesto de óxido sólido químicamente tratado (o compuestos), y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es el mismo o diferente que el compuesto de organoaluminio usa para preparar la mezcla pre-contactada, como se describe aquí. En consecuencia, esta invención puede también en ocasiones distinguir entre un componente utilizado

27

para preparar la mezcla post-contactada y este componente después de que la mezcla se ha preparado.

El término "metalloceno," como se usa aquí, describe un compuesto que comprende al menos un radical tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde radicales η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y lo similar, que incluyen derivados o análogos sustituidos o saturados parcialmente de cualquiera de estos. Posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción de "derivados sustituidos de los mismos " en esta invención comprenden ligandos parcialmente saturados tal como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido y lo similar. Por ejemplo, los compuestos representados por la fórmula (I) son compuestos de metalloceno con puente teniendo un radical ciclopentadienilo y fluorenilo. En algunos contextos, el compuesto de metalloceno se refiere simplemente como el "catalizador", en la mayor parte la misma manera el término "co-catalizador" se utiliza aquí para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y lo similar, no

dependen del producto actual que resulta del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, el compuesto de metalloceno con puente, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla pre-contactada o el activador o activador-soporte, después de la combinación de estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y lo similar, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "activador-soporte de óxido sólido", "compuesto de óxido sólido tratado", y lo similar, se utilizan aquí para indicar un óxido sólido inorgánico de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente de separación de electrones, por lo general un anión, y que se calcina. El componente de separación de electrones es usualmente un compuesto de fuente aniónica de separación de electrones. Por lo tanto, el compuesto de óxido sólido químicamente tratado comprende un producto de contacto calcinado de por lo menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente aniónica de separación de electrones. Normalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende por lo menos un compuesto de óxido sólido ácido

ionizante. Los términos "soporte" y "activador-soporte" no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y dichos componentes no se deben construir como un componente inerte de la composición de catalizador. El activador-soporte
5 de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente.

Aunque los métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos aquí se pueden utilizar en la práctica o análisis de la invención, los
10 métodos usuales, dispositivos y materiales son descritos aquí.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas aquí se incorporan aquí para referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, los constructos y metodologías que se
15 describen en las publicaciones, lo que podría ser utilizado en relación con la invención descrita actualmente. Las publicaciones discutidas en todo el texto se proveen sólo para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada de lo aquí debe ser construido como
20 una admisión de que los inventores no tienen el derecho de pre-fechar dicha descripción, en virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular descrito aquí, cualquier estructura presenta también incluye todos los
25 isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros

que puedan derivarse de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura también incluye todos los enantiómeros, diastereoisómeros, y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como las
5 mezclas de estereoisómeros, que se pueden reconocer por una persona con experiencia en la técnica.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo
10 de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, un intervalo de pesos moleculares, un intervalo de índices de fusión, un intervalo de densidades, y así sucesivamente. Cuando los solicitantes describen o reclaman un intervalo de cualquier tipo, la
15 intención de los solicitantes es describir o reclamar individualmente cada número posible de que dicho intervalo puede incluir razonablemente, incluir los puntos finales del intervalo así como cualquier sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalos que incluyen el mismo. Por ejemplo, cuando los
20 solicitantes describen o reclaman un radical químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, con la intención de los solicitantes es describir o reclamar de forma individual todos los números posibles que dicho intervalo puede incluir, consistente con la descripción aquí. Por
25 ejemplo, la descripción de que un radical es un grupo

hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, como se usa aquí, se refiere a un radical que se pueden seleccionar de forma independiente de un grupo hidrocarbilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono), y que también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 12 átomos de carbono).

De manera similar, otro ejemplo representativo sigue para el Mw (peso molecular peso-promedio) de un polímero provisto en un aspecto de esta invención. Por una descripción de que el Mw del polímero está en un intervalo de aproximadamente 20,000 a aproximadamente 250,000 g/mol, los solicitantes intentan describir que el Mw se puede seleccionar de aproximadamente 20,000, aproximadamente 30,000, aproximadamente 40,000, aproximadamente 50,000, aproximadamente 60,000, aproximadamente 70,000, aproximadamente 80,000, aproximadamente 90,000, aproximadamente 100,000, aproximadamente 110,000, aproximadamente 120,000, aproximadamente 130,000, aproximadamente 140,000, aproximadamente 150,000, aproximadamente 160,000, aproximadamente 170,000,

aproximadamente 180,000, aproximadamente 190,000,
aproximadamente de 200,000, aproximadamente 210,000,
aproximadamente 220,000, aproximadamente 230,000,
aproximadamente 240,000, o aproximadamente 250,000 g/mol. De
5 manera adicional, el Mw puede estar en un intervalo de
aproximadamente 20,000 a aproximadamente 250,000 (por
ejemplo, el Mw está en un intervalo de aproximadamente 70,000
a aproximadamente 150,000), y esto también incluye cualquier
combinación de intervalos de entre aproximadamente 20,000 y
10 aproximadamente 250,000 g/mol. De la misma manera, todos los
otros intervalos descritos aquí se deben interpretar en una
manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho para
proveer o excluir cualquiera de los miembros individuales de
15 dichos grupos, que incluyen cualquiera de los sub-intervalos
o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que
pueden ser reclamados de acuerdo a un rango o de cualquier
manera similar, si por alguna razón los solicitantes eligen
el reclamo inferior a la medida completa de la descripción,
20 por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los
solicitantes pueden no ser conscientes del tiempo de la
presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se
reservan el derecho de proveer o excluir cualquiera de los
sustituyentes individuales, análogos, compuestos, ligandos,
25 estructuras o grupos de los mismos, o cualquiera de los

miembros de un grupo reclamado, si por alguna razón los solicitantes eligen reclamar menor que la medida completa de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que solicitantes pueden no ser conscientes del tiempo de la presentación de la solicitud.

Mientras que las composiciones y métodos se describen en términos de "que comprende" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente de" o "consisten de" los diversos componentes o pasos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente a composiciones de catalizador, métodos para la preparación de las composiciones de catalizador, métodos para el uso de las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas utilizando dichas composiciones de catalizador, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización de olefinas, dichos procesos que comprenden:

poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un

polímero de olefina, en donde:

la composición de catalizador comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metalloceno y al menos un activador;

5 el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, y

el polímero de olefina tiene una relación de M_w/M_n de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.

copolímeros de olefina, terpolímeros, y similares,
10 se pueden producir usando las composiciones de catalizador y métodos para la polimerización de olefina descritos aquí. Por ejemplo, un polímero de etileno de la presente invención se puede caracterizar por las siguientes propiedades del polímero:

15 un índice de fusión de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 g/10 min;

una relación de M_w/M_n de aproximadamente 3 a aproximadamente 6;

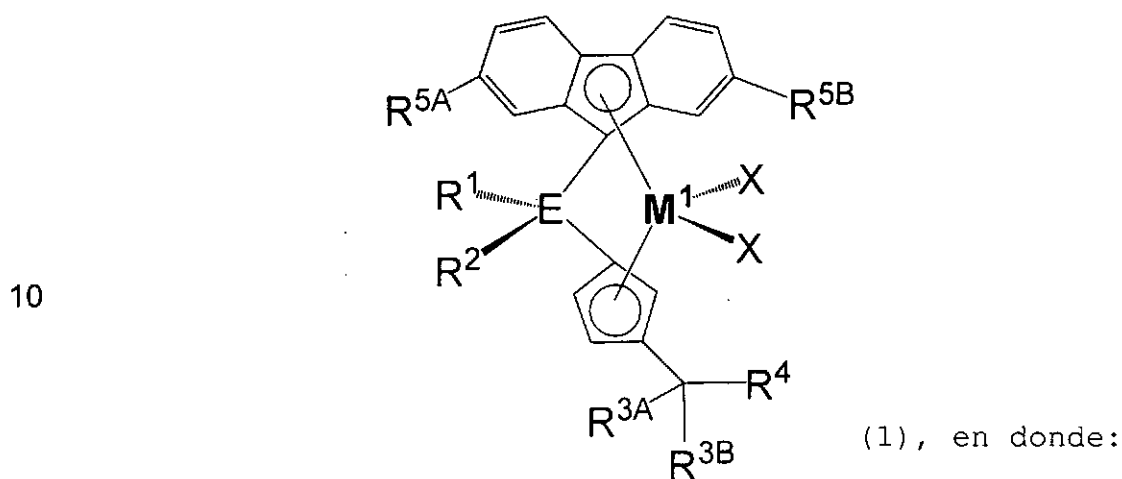
una distribución de comonómero inversa;

20 menos de aproximadamente 0.05 LCB por 1000 átomos de carbono total, y

menos de un 5% en peso del polímero eluido debajo de una temperatura de 40°C en una prueba de ATREF.

Compuestos de metalloceno

La presente invención emplea un compuesto de metalloceno con puente teniendo un ciclopentadienilo y un radical fluorenilo. En un aspecto de esta invención, dicho
5 compuesto de metalloceno con puente tiene la fórmula:



M^1 es Ti, Zr, o Hf;

X es independiente F, Cl, Br, I; metilo, fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde la R^A es un grupo alquilo o arilo que tiene arriba 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tienen arriba de 20 átomos de carbono;

20 E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo o arilo que tiene 12 átomos de carbono, en donde por lo menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo
25 hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de

carbono;

R^4 es un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo
5 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

Fórmula (I) anterior no está diseñado para mostrar posicionamiento estereoquímico o isomérico de diferentes radicales (por ejemplo, esta fórmula no se destina a desplegar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S),
10 aunque estos compuestos se contemplan e incluyen por esta fórmula.

El metal en la fórmula (I), M^1 , es Ti, Zr o Hf. Cada X en fórmula (I) independiente es F, Cl, Br, I; metilo, fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde la R^A es un grupo
15 alquilo o arilo que tiene 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo oxida, un grupo hidrocarbilo amino, o un grupo hidrocarbilo sililo, ninguna de las cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, la descripción de un grupo alquilo que tiene la intención de
20 incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un radical dado, por ejemplo, todos los enantiómeros y diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. Como un ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propil significa incluir n-propilo e
25 isopropilo, mientras que el término butilo pretende incluir

n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, y así sucesivamente. Por ejemplo, ejemplos no limitantes, de isómeros octilo incluyen 2-etil hexil y neooctilo. Ejemplos de grupos alquilo adecuados que tienen hasta 12 átomos de carbono que pueden ser empleados como R^A en OBR^A_2 o SO_3R^A incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y lo similar.

En la presente invención, grupos arilo que tienen hasta 12 átomos de carbono incluyen dos grupos arilo y arilalquilo, y éstos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, fenilo alquil-sustituido, naftilo, naftilo alquil-sustituido, alquilo fenil-sustituido, alquilo naftil-sustituido, y lo similar. Por lo tanto, ejemplos no limitantes de dichos radicales arilo que se pueden emplear como R^A en OBR^A_2 o SO_3R^A incluyen fenilo, bencilo, tolilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y lo similar. A menos que se especifique lo contrario, cualquier grupo arilo, tal como un grupo arilalquilo, que se utiliza aquí tiene la intención de incluir todos los regioisómeros, por ejemplo, el término tolilo significa que incluye cualquier posición de sustituyente posible, es decir, orto, meta, o para.

El término "hidrocarbilo" se utiliza aquí para especificar un grupo radical de hidrocarburo, e incluye, pero

no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo aralquinilo, y lo similar, e incluye todos los sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, o

5 derivados sustituidos con heteroátomos de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden usualmente hasta 20 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 8 átomos

10 de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Un grupo hidrocarbiloaloxida, por lo tanto, se utiliza de forma genérica para incluir tanto grupos alcóxido como ariloxida, y estos grupos pueden comprender hasta 20 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos y no limitantes, de los grupos alcóxido y

15 ariloxida (es decir, grupos hidrocarbiloaloxido) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y lo similar. De manera similar, el término grupo hidrocarbiloamino se utiliza genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino

20 y diarilamino. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbiloamino de esta invención comprenden hasta 20 átomos de carbono. Grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no se limitan a, los grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, y lo similar, que tienen hasta 20

25 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo

pueden incluir grupos trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbilo, hidrocarbiloamino, e hidrocarbilsililo puede tener hasta 12 átomos de carbono, o de manera alternativa, hasta 8 átomos de carbono, en otros
5 aspectos de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, cada X en la fórmula (I) se selecciona de forma independiente de F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, H, BH_4 , metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, y trimetilsililo. En otro aspecto, al menos
10 un X es Cl, metilo, fenilo, o H. Sin embargo, en otro aspecto, cada X es independientemente Cl o metilo.

El átomo con puente, E, en la fórmula (I) es C o Si, mientras que R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Sin
15 embargo, al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo. Independientemente, R^1 y R^2 pueden ser cualquiera de los grupos alquilo o arilo que tienen hasta 12 átomos de carbono discutido anteriormente. Por ejemplo, R^1 y R^2 se pueden seleccionar en forma independiente de H, metilo, etilo,
20 propilo, butilo, fenilo, bencilo, y tolilo. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, R^1 y R^2 son un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. De manera alternativa, R^1 y R^2 pueden ser metilo o fenilo, en donde por lo menos uno de R^1 y R^2 es fenilo.

25 En la fórmula (I), y R^{3A} y R^{3B} son

independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono. R^{3A} y R^{3B} puede ser cualquiera de los grupos hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono
5 discutidos anteriormente. R^{3A} y R^{3B} independiente puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, fenilo o trimetilsililo, y lo similar. En otro aspecto, R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo. R^4 en la fórmula (I) es un grupo alquilo o alquenilo
10 que tiene hasta 10 átomos de carbono. Selecciones alquilo y alquenilo adecuadas para R^4 incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, y similares. El grupo alquenilo C_2-C_{10} no se limita a la regioquímica de la
15 funcionalidad alqueno, y puede ser lineal o ramificado, como se discute anteriormente en relación con los grupos alquilo. En algunos aspectos, el enlace olefínico es distal del ligando ciclopentadienilo y, por tanto, se puede describir como un grupo alquenilo colgante. Por ejemplo, en un aspecto
20 de esta invención, R^4 es un grupo alquenilo lineal que tiene hasta 6 átomos de carbono. En otro aspecto, R^4 es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo. En consecuencia, R^4 puede ser un grupo alquenilo tal como alilo, buten-3-ilo, penten-4-ilo, hexen-5-ilo, 3-metilbuten-3-ilo, 4-metilpenten-
25 4-ilo, y lo similar.

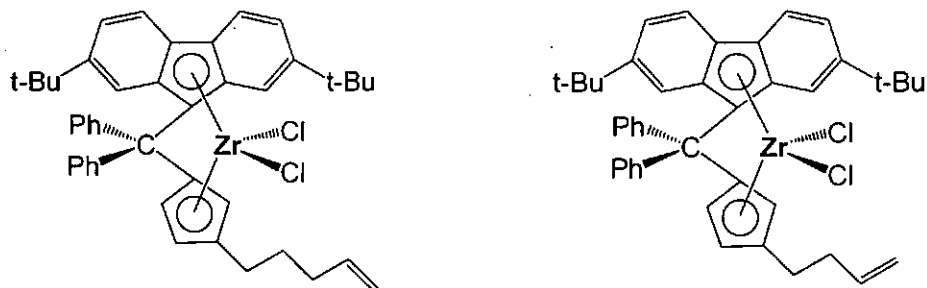
41

R^{5A} y R^{5B} en la fórmula (I) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. R^{5A} y R^{5B} puede ser cualquiera de los grupos hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono discutidos anteriormente. R^{5A} y R^{5B} independiente puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo o fenilo, y lo similar. En otro aspecto, R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o t-butilo. Aún, en otro aspecto, R^{5A} y R^{5B} son t-butilo.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, M^1 es Zr o Hf en la fórmula (I); cada X es independientemente Cl, metilo o fenilo; E es C; R^1 y R^2 son independientemente metilo, etilo, fenilo o bencilo, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es fenilo; R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, etilo o trimetilsililo; R^4 es etenilo, propenilo, butenilo o pentenilo y R^{5A} y R^{5B} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, o t-butilo.

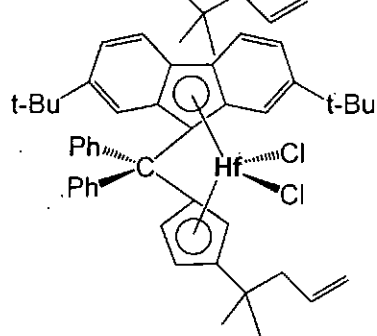
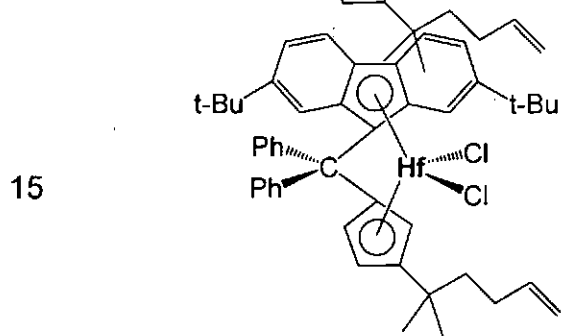
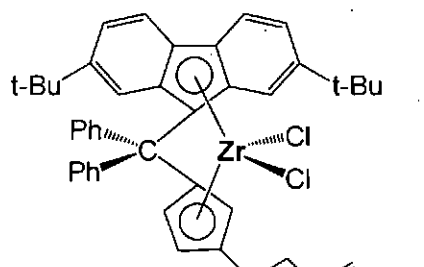
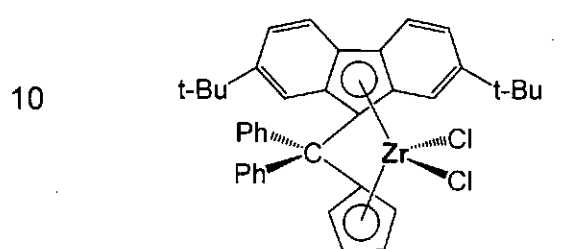
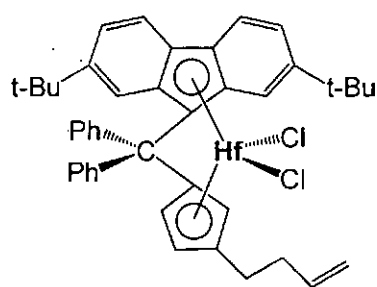
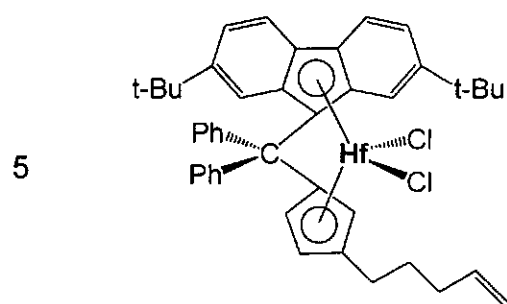
Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metalloceno con puente de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

20



25

42



y lo similar.

La figura 1 ilustra las estructuras de los
 20 compuestos de metalloceno empleados en los ejemplos que
 siguen. Metalloceno "MET 1" en la figura. 1, es representativo
 de los compuestos de metalloceno con puente de la presente
 invención. Metalloceno "MET 2" es un compuesto de metalloceno
 comparativo con puente. Metalloceno "MET 3" es un compuesto de
 25 metalloceno sin puente comparativo.

Se han reportado procesos numerosos para preparar compuestos de metalloceno con puente que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, Patente de E.U.A. Nos. 5,191,132, 5,210,352, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,498,581, 5,571,880, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427 describen dichos métodos. Otros procesos para preparar compuestos de metalloceno que se pueden emplear en la presente invención se pueden encontrar en referencias tal como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Jung, M., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1997; Piefer, B., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1995; y Zenk, R., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1994. Los siguientes tratados también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986. Métodos para producir compuestos de metalloceno que se pueden emplear en

algunos aspectos de esta invención se describen en
Publicación de Patente de E.U.A. No. 2007/0179044 y Solicitud
de patente de E.U.A. No. 12/001,733, las descripciones de las
cuales se incorporan aquí para referencia en su totalidad.

5

Activador-soporte

La presente invención incluye varias composiciones
de catalizador que contienen un activador, tal que puede ser
un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte
10 comprende con un óxido sólido tratado químicamente. De manera
alternativa, el activador-soporte puede comprender un mineral
de arcilla, una arcilla apuntalada, una arcilla exfoliada,
una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz del óxido, un
mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no
15 estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado,
un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier
combinación de los mismos. En general, el activador-soporte
contiene grupos de ácido de Brønsted o Lewis.

El óxido sólido tratado químicamente exhibe acidez
20 incrementada en comparación con el compuesto de óxido sólido
no tratado correspondiente. El óxido sólido químicamente
tratado también funciona como un activador de catalizador en
comparación con el correspondiente óxido sólido sin tratar.
Mientras que el óxido sólido tratado químicamente activa el
25 metaloceno en la ausencia de co-catalizadores, no es

45

necesario eliminar co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad incrementada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una
5 composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido sin tratar. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro,
10 compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión de separación de electrones. Aunque no se intenta ser unido por el siguiente establecimiento, se cree que el
15 tratamiento de las de óxido sólido con un componente de separación de electrones aumenta o incrementa la acidez del óxido. Por lo tanto, el activador-soporte exhibe acidez de Lewis o de Brønsted que es usualmente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado, o
20 el activador-soporte tiene un número de sitios ácidos que el óxido de sólidos no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido químicamente tratados y no tratados es mediante la comparación de las actividades de la polimerización de los
25 óxidos tratados y no tratados bajo las reacciones catalizadas.

46

por ácido.

Óxidos sólidos químicamente tratados de esta invención se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o
5 ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido es tratado químicamente con un componente de separación de electrones, por lo general un anión de separación de electrones, para formar un activador-soporte.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención,
10 el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen de poro superior a 0.1 cc/g. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g. De acuerdo con aún otro aspecto de
15 la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1.0 cc/g.

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

El óxido sólido químicamente tratado puede
25 comprender un óxido sólido inorgánico que comprende de

47

- oxígeno y por lo menos un elemento seleccionado del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y por lo menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos y actínidos (Véase:
- 5 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo; C. A., and Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado
- 10 de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn, y Zr.

Ejemplos adecuados de los materiales de óxido sólido o compuestos que pueden ser utilizados para formar el óxido sólido químicamente tratado incluyen, pero no se

15 limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CDO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y lo similar, incluyendo óxidos mezclados de eso, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser sílice,

20 alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titanio, zirconio, magnesio, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados del mismo, o cualquier combinación de éstos.

El óxido sólido de esta invención incluye

25 materiales de óxido tales como alúmina, sus compuestos de

"óxido mezclado" tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos, tales como la sílice-alúmina se puede. fases química única o múltiple con más de un metal combinado con el oxígeno para
5 formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mezclados que se pueden utilizar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titanio, sílice-zirconio, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titanio, alúmina-zirconio,
10 zinc-aluminato, y lo similar.

El componente de separación de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incrementa la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido en tratamiento (en comparación con el óxido sólido que
15 no se trata con al menos un anión de separación de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente de separación de electrones es un anión de separación de electrones de electrones derivados de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto
20 orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor de este anión. Ejemplos de aniones de separación de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato,
25 fluorozirconato, fluorotitanato, y lo similar, incluyendo

mezclas y combinaciones de la misma. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones de separación de electrones también pueden ser empleados en la presente invención. Se contempla que el anión de separación de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y lo similar, o cualquier combinación de los mismos, en un aspecto de esta invención.

Así, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente utilizado en las composiciones de catalizadores de la presente invención puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorados, sílice-alúmina clorados, sílice-alúmina bromurados, sílice-alúmina sulfatados, sílice-zirconio fluorados, sílice-zirconio clorados, sílice-zirconio bromurados, sílice-zirconio sulfatados, sílice-titanio fluorados, sílice-alúmina revestido fluorados, y lo similar, o combinaciones de los mismos.

Cuando el componente de separación de electrones comprende una sal de un anión de separación de electrones, el contraion o catión de que la sal se puede seleccionar en cualquier catión que permite la sal para revertir o descomponer de nuevo al ácido durante la calcinación. Factores que determinan la conveniencia de la sal particular para servir como una fuente para el anión de separación de

electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la falta de reactividad adversa de catión, efecto de apareamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y lo similar, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión de separación de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, amonio trialquilo, amonio tetraalquilo, fosfonio tetraalquilo, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y lo similar.

Además, las combinaciones de uno o más diferentes aniones de separación de electrones, en variación de proporciones, se pueden utilizar para ajustar la acidez específica de activado-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes de separación de electrones se pueden poner en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que produce la acidez de óxido sólido tratado químicamente deseado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención se emplea dos o más fuentes de anión de separación de electrones en dos o más etapas de contacto por separado.

De esta manera, un ejemplo de dicho proceso por el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como siguiente: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto de fuente de anión de separación de

electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y después se pone en contacto con un segundo compuesto de fuente de separación de electrones para formar una segunda mezcla, la segunda mezcla es entonces
5 calcinada para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En este proceso, el primero y segundo compuestos de fuente de anión de separación de electrones puede ser lo mismo o diferente.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el
10 óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente de separación de electrones, y, opcionalmente, tratado con una fuente de metal, que
15 incluye sales de metales, iones metálicos u otros compuestos que contienen metales. Los ejemplos no limitantes del metal o iones metálicos incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de
20 óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con zinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con zinc, sílice-alúmina clorado impregnado con zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con
25 zinc, alúmina sulfatada impregnada con zinc, aluminato de

zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, sílice-alúmina revestido tratado con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina revestida con zinc y después fluorada, y lo similar, o combinación de los mismos.

- 5 Cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal puede ser utilizado. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, por lo general una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no limitarse a, gelificantes, co-gelificación,
- 10 la impregnación de un compuesto a otro, y lo similar. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade o se impregna en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado en calcinación. En consecuencia, el óxido sólido inorgánico puede comprender
- 15 además un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y lo similar, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc se utiliza a menudo para impregnar el óxido sólido, ya que puede proporcionar la actividad de catalizador mejorado a
- 20 un bajo costo.

- El óxido sólido se puede tratar con sales de metales o compuestos que contienen metales antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión de separación de electrones. Después de cualquier método de
- 25 contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión

de separación de electrones, y el ion metálico se calcina normalmente. Por otra parte, un material de óxido sólido, una fuente de anión de separación de electrones, y la sal de metal o compuesto que contiene metal se pone en contacto y se
5 calcina de manera simultánea.

Varios procesos se utilizan para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de por lo menos un compuesto de óxido
10 sólido y por lo menos una fuente de anión de separación de electrones. No es necesario que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes de ponerse en contacto con la fuente de anión de separación de electrones. El producto de contacto usualmente se calcina, ya sea durante o después de que el
15 compuesto de óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión de separación de electrones. El compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Varios procesos para preparar el activador-soporte de óxido sólido que puede ser empleados en esta invención se han reportado. Por
20 ejemplo, dichos métodos se describen en Patente de E.U.A. Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, y 6,750,302, las descripciones de las
25 cuales se incorporan aquí para referencia en su totalidad.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el material de óxido sólido es tratado químicamente poniéndose en contacto con al menos un componente de separación de electrones, por lo general una fuente de anión de separación de electrones. Además, el material de óxido sólido, opcionalmente está tratada químicamente con un ion metálico, y luego calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente impregnado con metal o que contiene metal. De acuerdo con otro aspecto de la invención, el material de óxido sólido y anión de separación de electrones se pone en contacto y se calcinan simultáneamente.

El método por el cual el óxido se pone en contacto con el componente de separación de electrones, por lo general una sal o un ácido de un anión de separación de electrones, puede incluir, pero no limitarse a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto a otro, y lo similar. Así, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión de separación de electrones, y el ion metálico opcional, se calcina.

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

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión de separación de electrones para formar una primera mezcla, y

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

En consecuencia con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido
5 tratado químicamente) se produce por un proceso que comprende:

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

10 2) calcinación de la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

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

15 4) calcinación de la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado se produce o se forma al poner en contacto el óxido sólido con el
20 compuesto de fuente de anión de separación de electrones, donde se calcina el compuesto de óxido sólido antes, durante o después de entrar en contacto con la fuente de anión de separación de electrones, y donde existe una ausencia importante de compuestos de aluminosanos, organoboro u
25 organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

Calcinación de óxido sólido tratado por lo general se conduce en una atmósfera ambiental, por lo general en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de

5 aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. Calcinación se puede conducir a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. Calcinación se puede conducir por

10 aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. Así, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C.

15 Cualquier atmósfera de ambiente adecuado se puede emplear durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de oxidación, tal como aire. De manera alternativa, una atmósfera inerte, tal como el nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como el hidrógeno o

20 monóxido de carbono, se puede utilizar.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata de una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion metálico, y después

25 calcinados para proporcionar el óxido sólido químicamente

57

tratado en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se trata de una fuente de sulfato (denominado un "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (llamado un "agente cloración"), una fuente de ion fluoruro (llamado un "agente fluoración"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Activador-soporte ácido útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromurada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurados, sílice-alúmina clorados, sílice-alúmina fluorados, sílice-alúmina sulfatados, sílice-zirconio bromurados, sílice-zirconio clorados, sílice-zirconio fluorados, sílice-zirconio sulfatados, sílice-titania fluorados, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina revestidos tratados con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratados con ácido hexafluorozirconico, boria-alúmina fluorados, sílice tratado con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla apuntalada, tales como montmorilonita de apilamiento, opcionalmente tratados con flúor, cloro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro, o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos activadores-soportes opcionalmente se puede tratar con un ion metálico.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado se puede formar al poner en contacto un óxido sólido con un agente fluorinación.

- 5 El ion fluoruro se puede añadir al óxido al formar una suspensión de óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo pero sin limitarse a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluorinación adecuados
- 10 incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitánico (H_2TiF_6), ácido amonio
- 15 hexafluorotitánico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozirconico (H_2ZrF_6), análogos de los mismos, y sus combinaciones. Por ejemplo, bifluoruro de amonio NH_4HF_2 se puede utilizado como el agente de fluorinación, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

- 20 Si lo desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluorinación durante la etapa de calcinación. Cualquier agente de fluorinación capaz de hacer contacto meticulosamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación se puede usar. Por ejemplo, además de aquellos
- 25 agentes de fluorinación descritos anteriormente, agentes de

fluorinación orgánicos volátiles se pueden usar. Ejemplos de agentes de fluorización orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y lo similar, y sus combinaciones. Fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor por si mismo también se puede utilizar con el óxido sólido si se fluora mientras se calcina. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorinación es evaporar un agente de fluorinación en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en la forma de sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma al poner en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro se puede añadir al óxido, formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Cualquier agente cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto meticulosamente el óxido durante la etapa de calcinación se puede usar. Por ejemplo, agentes de cloración orgánicos volátiles se pueden utilizar. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones,

perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y lo similar, o cualquier combinación de los mismos. Cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro por si mismos también se pueden utilizar con
5 el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es evaporar un agente de cloración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes
10 antes de la calcinación de óxido sólido en general es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso de óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de calcinación. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o
15 cloruro presente antes de la calcinación de óxido sólido es de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar
20 mediante cualquier método adecuado, que incluye pero no se limita a, filtración por succión, seguido por evaporación, secado bajo vacío, secado por aspersión, y lo similar, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación de inmediato sin secar el óxido sólido impregnado.

25 Sílice-alúmina usado para preparar sílice-alúmina

tratado normalmente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 0.8 cc/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, mayor de aproximadamente 1.0 cc/g. Además, la sílice-alúmina en general tiene un área superficial mayor de aproximadamente 100 m²/g. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área superficial es mayor de aproximadamente 250 m²/g. Aún, en otro aspecto, el área superficial es mayor de aproximadamente 350 m²/g.

Sílice-alúmina utilizado en la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de sílice-alúmina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, en peso de alúmina. En otro aspecto, compuestos de sílice-alúmina de contenido de alúmina alto se pueden usar, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina usualmente varía de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80% de alúmina en peso. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende de alúmina sin sílice, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice, sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion metálico de tal manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada está formada por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un solvente adecuado, tal como el alcohol o agua, en que la concentración deseada del agente de sulfatación se añade. Solventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinación es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido,

y de acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso de óxido sólido
5 antes de calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método adecuado, incluyendo pero sin limitarse a, filtración por succión, seguido por evaporación, secado bajo vacío, secado por aspersión, y lo similar, aunque también es posible
10 iniciar la etapa de calcinación de inmediato.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones de catalizador de esta invención comprende un activador-soporte de iones intercambiables,
15 incluyendo pero sin limitarse a, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas y sus combinaciones. En otro aspecto de esta invención, aminosilicatos estratificados de ion intercambiable tal como arcillas apuntaladas se
20 utilizan como activador-soporte. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de ion intercambiable, que se pueden tratar opcionalmente con al menos un anión de separación de electrón tal como aquellos descritos aquí, pero en general el activador-soporte de ion intercambiable no se
25 trata con un anión de separación de electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Activadores-soportes de mineral de arcilla usuales incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos estratificados de ion intercambiable tal como arcillas apuntaladas. Aunque el término "soporte" se utiliza, no está destinado a ser interpretado como un componente inerte de la composición de catalizador, sino más bien debe considerarse una parte activa de la composición de catalizador, debido a su íntima asociación con el componente de metaloceno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención incluyen materiales ya sea en su estado natural o que han sido tratados con varios iones para humectar, intercambio iónico, o apuntalamiento. Normalmente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han intercambiado ión con los cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos cargados altamente, polinucleares. Sin embargo, activadores-soportes de material de arcilla de esta invención también incluyen arcillas que han sido intercambiadas con sales simples, incluyendo, pero sin limitarse a, sales de Al(III) , Fe(II) , Fe(III) y Zn(II) con ligandos tal como haluros, acetato, sulfato, nitrato, o

nitrito.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla apuntalada. El término "arcilla apuntalada" se utiliza para referirse a materiales de arcilla que se han intercambiado de ión con cationes complejos de metal cargado altamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones de Keggin que pueden tener cargas tal como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. De esta manera, el término apuntalamiento se refiere a una reacción de intercambio simple en el que los cationes de intercambio de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes, altamente cargados, tal como iones Keggin. Estos cationes poliméricos son luego inmovilizados dentro de las intercapas de arcilla y cuando se calcinan se convierten en óxido de metal "apuntalados", un soporte efectivo de las capas de arcilla como estructuras tipo columna. Así, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los apuntalamientos de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de red ampliada se mantiene y la porosidad se incrementa. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material apuntalado y el material de arcilla utilizado de origen. Ejemplos de apuntalamiento y arcillas apuntaladas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas,

Intercalation Chemistry, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente de E.U.A. No. 4,452,910; Patente de E.U.A. No. 5,376,611; y Patente de E.U.A. No. 4,060,480; las descripciones de las
5 cuales se incorporan aquí para referencia en su totalidad.

El proceso de apuntalamiento usa minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Cualquier arcilla apuntalada que puede incrementar la polimerización de olefinas en la composición
10 de catalizador de la presente invención se puede utilizar. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para apuntalamiento incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto di-octaédricos (Al) como tri-octaédricos (Mg) y sus derivados, tal como montmorilonitas (bentonitas),
15 nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas, micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mezclada, las arcillas fibrosas, incluyendo pero sin limitarse a, sepiolitas, atapulgitas y palygorskitas, una arcilla de serpentina, ilita; laponita; saponita, y cualquier
20 combinación de éstas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla apuntalada comprende bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.

La arcilla apuntalada se puede tratar previamente si se desea. Por ejemplo, una bentonita apuntalada es pre-
25 tratada al secar a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera

inerte, normalmente nitrógeno seco, por aproximadamente 3 horas, antes de ser añadido al reactor de polimerización. A pesar de que un tratamiento previo ejemplar se describe aquí, se debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a
5 cabo en muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todos los cuales están incluidos en esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención puede
10 combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y lo similar. En un aspecto, los materiales típicos de soporte que se utilizan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina,
15 alúmina, titanio, zirconia, magnesio, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanio, sílice/titanio co-precipitado, sus mezclas o cualquiera de sus combinaciones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente
20 invención, uno o más de los compuestos de metalloceno se pueden pre-contactar con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio para un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla pre-contactada de compuesto(s)
25 de metalloceno, monómero de olefina, y compuesto de

68

organoaluminio entra en contacto con el activador-soporte, la composición además comprende el activador-soporte que se denomina una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada se puede permitir que permanezca en contacto adicional por un segundo período de tiempo antes de ser cargado en el reactor en el que el proceso de polimerización será realizado.

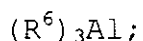
De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno se pueden pre-contactar con un monómero de olefina y un activador-soporte por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla pre-contactada de compuesto(s) de metalloceno, monómero de olefina, y activador-soporte se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que además comprende el organoaluminio se denomina una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada se puede permitir que permanezca en contacto adicional por un segundo período de tiempo antes de ser introducido en el reactor de polimerización.

Compuestos de organoaluminio

En un aspecto, composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender compuestos de organoaluminio. Tales compuestos incluyen, pero no se limitan

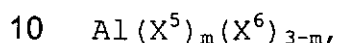
6a

a, los compuestos que tienen la fórmula:



donde R^6 es un grupo alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^6 puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden ser utilizados en las composiciones de catalizador aquí descritas pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde X^5 es un hidrocarbilo; X^6 es un alcóxido o un ariloxida, un haluro, o un hidruro, y m es de 1 a 3, inclusive.

En un aspecto, X^5 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^5 es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^5 puede ser etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y lo similar, en aún otro aspecto de la presente invención.

20 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^6 es un alcóxido o un ariloxido, o cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^6 se selecciona independientemente de flúor o cloro. Aún, en otro aspecto, X^6 es cloro.

25

En la fórmula, $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y por lo general, m es 3. El valor de m no se limita a ser un número entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro u otros compuestos racimo de
5 organoaluminio.

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

La presente invención contempla un método de pre-
20 contactar al menos un compuesto de metalloceno con puente con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla pre-contactada, antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un activador-soporte para formar una composición de catalizador. Cuando la
25 composición de catalizador se prepara de esta manera, por lo

71

general, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla pre-contactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla post-contactada preparada cuando la mezcla pre-contactada
5 entra en contacto con el activador-soporte de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio entero puede ser utilizado para preparar la composición de catalizador, ya sea en la etapa de pre-contacto o post-contacto. De manera alternativa, todos los componentes de catalizador se ponen en
10 contacto en una sola etapa.

Además, más de un compuesto de organoaluminio se puede utilizar ya sea en la etapa de pre-contacto o post-contacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en varias etapas, las cantidades del compuesto de organoaluminio
15 aquí descritas incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas pre-contactadas y post-contactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio
20 se describen con respecto a si un compuesto de organoaluminio solo o más de un compuesto de organoaluminio se usa.

Compuestos de aluminóxano

La presente invención emplea una composición de
25 catalizador que contiene un activador, y en algunos aspectos

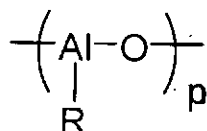
72

de la invención, el activador comprende por lo menos un compuesto de aluminoxano, por lo menos un compuesto de organoboro u organoborato, o por lo menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos. Como se
5 utiliza aquí, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas, o especies discretas, independientemente de cómo los aluminoxanos se preparan, forman o proveen en otro sentido. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende un compuesto de
10 aluminoxano se puede preparar en el que aluminoxano se proporciona como el poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en los que aluminoxano se provee como la combinación de un compuesto de aluminio alquilo y una fuente de protones activos tal como el agua. Aluminoxanos también son referidos
15 como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

Los otros componentes de catalizador normalmente se ponen en contacto con el aluminoxano en un solvente compuesto de hidrocarburo saturado, aunque cualquier solvente que es
20 sustancialmente inerte a los reactivos, intermedios y productos de la etapa de activación puede ser utilizado. La composición de catalizador formada de esta manera es colectada por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. De manera alternativa, la composición de
25 catalizador se introduce en el reactor de polimerización sin

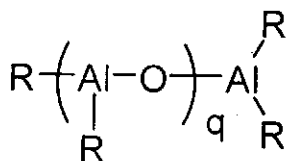
estar aislada.

El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende las estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de
5 jaula, o mezclas de los tres. Compuestos de aluminóxano cíclico que tienen la fórmula:



donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene
10 de 1 a 10 átomos de carbono, y p es un número entero de 3 a 20, están incluidos en esta invención. El radical AlRO mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. Por lo tanto, aluminóxanos lineal que tienen la fórmula:

15



donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q es un número entero de 1 a
20 50, también son incluidos por esta invención.

Además, aluminóxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$, en donde R^t es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^b es un grupo alquilo lineal o ramificado con
25 puente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r es 3 o 4, y α

74

es igual a $\eta_{Al(3)} - \eta_{O(2)} + \eta_{O(4)}$, en donde $\eta_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $\eta_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, y $\eta_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

- 5 Por lo tanto, aluminóxanos que se pueden emplear en las composiciones de catalizador de la presente invención están representados generalmente por fórmulas como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$, y lo similar. En estas fórmulas, el grupo R es generalmente un alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como
- 10 metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminóxano que pueden ser utilizados de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano,
- 15 t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y lo similar, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano e iso-
- 20 butilaluminóxano se preparan a partir trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces referido como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio) respectivamente. Está también dentro del alcance de
- 25 la invención usar un aluminóxano en combinación con un

trialquilaluminio, tal como el descrito en la patente de E.U.A. No. 4,794,096, incorporado aquí para referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son por lo menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el organoaluminóxano está preparado, almacenado y utilizado, el valor de p y q puede variar dentro de una sola muestra de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan aquí.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de compuesto de metaloceno (o compuestos) en la composición es generalmente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100,000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 5:1 a aproximadamente 15,000:1. Opcionalmente, aluminóxano se puede agregar a una zona de polimerización en intervalos de 0.01 mg/L a cerca de 1000 mg/L, de cerca de 0.1 mg/L y 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Organoaluminóxanos se pueden preparar por diversos procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en la patente de E.U.A. No. 3,242,099 y 4,808,561, las descripciones de los cuales se

76

incorporan aquí para referencia en su totalidad. Por ejemplo, el agua en un solvente orgánico inerte que se puede hacer reaccionar con un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^6)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no es la intención unir a este establecimiento, se cree que este método sintético puede producir una mezcla de ambas especies de aluminóxano lineal y cíclico $R-Al-O$, los cuales están incluidos por esta invención. De manera alternativa, organoaluminóxanos se pueden preparar al hacer reaccionar un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^6)_3Al$ con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro/organoborato

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender un activador de organoboro u organoborato. Compuesto de organoboro u organoborato incluyen compuestos neutros boro, sales de borato, y lo similar, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, compuesto de fluoroorgano boro y compuestos de fluoroorgano borato se contemplan.

Cualquier compuesto fluoroorgano o fluoroorgano borato se puede utilizar con la presente invención. Ejemplos de compuestos fluoroorgano borato que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aril

22

- boratos fluorados tales como N,N-dimetilanilinio
 tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio
 tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio
 tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio
 5 tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato,
 trifenilcarbenio tetrakis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato, y lo similar, o sus mezclas.
 Ejemplos de compuestos fluoroorgano que se pueden usar en la
 presente invención incluyen, pero no se limitan a,
 10 tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]boro, y lo similar, o sus mezclas.
 Aunque no se tiene la intención de ligarse por la siguiente
 teoría, estos ejemplos de compuestos fluoroorgano borato y
 fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que
 15 forman aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con
 compuestos organometales o metalloceno, como se describe en la
 Patente de E.U.A. 5,919,983, cuya descripción se incorpora
 aquí para referencia en su totalidad. Los solicitantes
 también contemplan el uso de compuestos diboro, o bis-boro u
 20 otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos
 de boro en la estructura química, tal como se describe en J.
 Am. Chem. Soc., 2005,127, pp. 14756-14768, cuyo contenido se
 incorpora aquí para referencia en su totalidad.

Generalmente, cualquier cantidad de compuesto
 25 organoboro se puede usar. De acuerdo a un aspecto de esta

invención, la relación molar de las moles totales de compuesto organoboro u organoborato (o compuestos) a las moles totales de compuesto metalloceno (o compuestos) en la composición del catalizador está en un intervalo de
5 aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 15:1. Normalmente, la cantidad del compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usado es de aproximadamente 0.5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto boro/borato por mol de compuesto metalloceno. De acuerdo a otro aspecto de esta
10 invención, la cantidad de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es de aproximadamente 0.8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto boro/boro por mol de compuesto metalloceno.

Compuestos iónicos de ionización

15 La presente invención provee una composición de catalizador que puede comprender un compuesto iónico. Un compuesto iónico de ionización es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o co-catalizador para incrementar la actividad de la composición de catalizador.
20 Cuando no pretende limitarse por una teoría, se piensa que el compuesto iónico de ionización es capaz de reaccionar con un compuesto metalloceno y convertir el metalloceno en uno o más compuestos metalloceno catiónicos, o compuestos metalloceno catiónicos incipientes. Nuevamente, aunque no pretende
25 ligarse por ninguna teoría, se piensa que el compuesto iónico

de ionización puede funcionar como un compuesto de ionización al extraer completamente o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no-alcadienilo tal como X, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico de ionización es un activador sin considerar si ioniza el metaloceno, separa un ligando X en una forma como para formar un par iónico, debilita el enlace metal-X en el metaloceno, simplemente coordina a un ligando X, o activa el compuesto metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización active solo el compuesto metaloceno. La función de activación del compuesto iónico de ionización puede ser evidente en la actividad incrementada de composición de catalizador como un conjunto, en comparación a una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico de ionización.

Ejemplos de compuestos iónicos de ionización incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

tri(n-butil)amonio	tetrakis(p-tolil)borato,	tri(n-
butil)amonio	tetrakis(m-tolil)borato,	tri(n-butil)amonio
tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato,		tri(n-butil)amonio
tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato,		tri(n-butil)amonio
tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato,		tri(n-
butil)amonio	tetrakis(pentafluorofenil)borato,	N,N-
dimetilanilinio	tetrakis(p-tolil)borato,	N,N-dimetilanilinio

80

- tetrakis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilinio
- 5 tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-
- 10 bis(trifluoro-metil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tropilio tetrakis(p-tolil)borato, tropilio tetrakis(m-tolil)borato, tropilio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, tropilio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, tropilio tetrakis[3,5-
- 15 bis(trifluorometil)fenil]borato, tropilio tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio tetrafenilborato, litio tetrakis(p-tolil)borato, litio tetrakis(m-tolil)borato, litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, litio tetrakis(3,5-
- 20 dimetilfenil)borato, litio tetrafluoroborato, sodio tetrakis(pentafluorofenil)borato, sodio tetrafenilborato, sodio tetrakis(p-tolil)borato, sodio tetrakis(m-tolil)borato, sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, sodio tetrafluoroborato, potasio
- 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato, potasio tetrafenilborato,

potasio tetrakis(p-tolil)borato, potasio tetrakis(m-
 tolil)borato, potasio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato,
 potasio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, potasio
 tetrafluoroborato, litio tetrakis-
 5 (pentafluorofenil)aluminato, litio tetrafenilaluminato, litio
 tetrakis(p-tolil)aluminato, litio tetrakis(m-tolil)aluminato,
 litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, litio
 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, litio
 tetrafluoroaluminato, sodio
 10 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, sodio
 tetrafenilaluminato, sodio tetrakis(p-tolil)aluminato, sodio
 tetrakis(m-tolil)aluminato, sodio tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato, sodio tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato, sodio tetrafluoroaluminato, potasio
 15 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, potasio
 tetrafenilaluminato, potasio tetrakis(p-tolil)aluminato,
 potasio tetrakis(m-tolil)aluminato, potasio tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato, potasio tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato, tetrafluoroaluminato de potasio, y lo
 20 similar, o sus combinaciones. Los compuestos iónicos de
 ionización útiles en esta invención no se limitan a estos;
 otros ejemplos de compuestos iónicos de ionización se
 describen en la Patente de E.U.A. Nos. 5,576,259 y 5,807,938,
 cuyas descripciones se incorporan aquí para referencia en su
 25 totalidad.

Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con composiciones de catalizador y procesos de polimerización de esta invención normalmente incluyen compuestos de olefina que tienen de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble olefínico. Esta invención incluye la co-polimerización y reacciones más altas (por ejemplo, terpolimerización) usando un monómero de olefina tal como etileno o propileno, con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los co-polímeros de etileno resultantes, terpolímeros, etc. generalmente contienen una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad menor de comonómero (>50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que se pueden co-polimerizar con etileno a veces tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), interna, lineal, ramificada, sustituida, no sustituida, funcionalizada, y no funcionalizada se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con composiciones de catalizador de esta invención incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-

- penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hépteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y lo similar, o mezclas de dos o más de
- 5 estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero no limitándose a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y lo similar, también se puede polimerizar como se describe antes. Estireno también se puede emplear como un monómero en la presente invención.
- 10 Cuando un copolímero (o alternativamente, un terpolímero) se desea, el monómero olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. De acuerdo a un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de
- 15 polimerización es etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-
- 20 hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y lo similar, o sus combinaciones. De acuerdo a un aspecto de la presente invención, el al menos un comonómero se selecciona de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno, o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 Generalmente, la cantidad de comonómero introducido

en una zona de reactor para producir el copolímero es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. De acuerdo a otro aspecto de la presente

5 invención, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. Todavía en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es de

10 aproximadamente 0.1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. Todavía, en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 por ciento en peso

15 de comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero.

Aunque no se pretende ligarse por esta teoría, cuando se usan las olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, se piensa que una obstrucción

20 estérica puede impedir y/o disminuir el proceso de polimerización. De esta manera, la o las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina removidas de alguna manera del doble enlace carbono-carbono no se puede esperar que obstruyan la reacción en la manera que los mismos

25 sustituyentes de olefina se sitúan más próximas al doble

enlace carbono-carbono lo pueden hacer. Además, las composiciones de catalizador y procesos de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero no limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 5 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

La presente invención emplea composiciones de catalizador que contienen un compuesto metalloceno con puente.

10 Una tal composición de catalizador comprende un producto de contacto de al menos un compuesto metalloceno y al menos un activador. Esta composición de catalizador además puede incluir al menos un compuesto organoaluminio. Activadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, un activador-

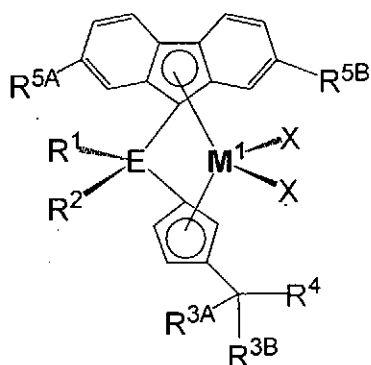
15 soporte, un compuesto de aluminóxano, un compuesto organoboro o compuesto organoborato, un compuesto iónico ionizante y, lo similar, o una combinación de éstos.

Estas composiciones de catalizador se pueden utilizar para producir poliolefinas, tales como copolímeros

20 de etileno, para una variedad de aplicaciones de uso final. El al menos un metalloceno en estas composiciones de catalizador tiene la fórmula:

86

5



(I), en donde:

M^1 es Ti, Zr, o Hf;

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo;
 10 fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo
 o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupos
 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo
 hidrocarbilsililo, cualquiera de de los cuales puede tener
 hasta 20 átomos de carbono;

15 E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo
 o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, en donde al
 menos uno de R^1 y R^2 es un grupos arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo
 20 hidrocarbilo hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de
 carbono;

R^4 es un grupo alquilo o alqueno que tiene hasta
 10 átomos de carbono;

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo
 25 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

87

De conformidad con estos y otros aspectos de la presente invención, se prevé que las composiciones de catalizador descritas en este documento pueden contener compuestos metalloceno adicionales con puente o sin puente, así como más de un activador. Además, también se contempla más de un compuesto organoaluminio.

Una composición de catalizador en otro aspecto de la presente invención comprende un producto de contacto de al menos un compuesto metalloceno que tiene la fórmula (I), por lo menos un activador-soporte y al menos un compuesto organoaluminio, donde esta composición de catalizador es sustancialmente libre de compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición de catalizador tiene actividad de catalizador, que se discuten a continuación, en la ausencia de estos materiales adicionales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, estos compuestos se pueden emplear como activadores. Por ejemplo, se contempla una composición de catalizador que comprende al menos un compuesto metalloceno y al menos un activador, y en este aspecto, el activador es un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro o compuesto organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos. Más de un activador o co-catalizador pueden estar presentes en la composición de

catalizador.

Una composición de catalizador en otro aspecto de la presente invención comprende un producto de contacto de un compuesto metalloceno de fórmula (I) y al menos un activador.

- 5 Es decir, la composición de catalizador comprende sólo un compuesto metalloceno, y dicho compuesto metalloceno tiene fórmula (I), en este aspecto de la invención. Opcionalmente, esta composición de catalizador además puede incluir al menos un compuesto organoaluminio. Por ejemplo, una composición de
- 10 catalizador útil en la presente invención puede consistir esencialmente de un compuesto metalloceno de fórmula (I), un activador-soporte (por ejemplo, un óxido sólido tratado químicamente) y un compuesto organoaluminio (por ejemplo, TIBA), en donde no hay otros materiales presentes en la
- 15 composición de catalizador que puede aumentar/disminuir la actividad de la composición de catalizador más de aproximadamente 10% de la actividad de catalizador de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

- Esta invención además incluye métodos para hacer
- 20 composiciones de catalizador descritas aquí, como, por ejemplo, el contacto de los componentes respectivos de catalizador en cualquier orden o secuencia.

- En un aspecto de la invención, el al menos un compuesto metalloceno puede estar pre-contactado con un
- 25 monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero

o comonómero de olefina para ser copolimerizado, y compuesto organoaluminio para un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de pre-contactado, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto organoaluminio normalmente oscila entre un periodo de alrededor de 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de alrededor de 0.05 horas a alrededor de 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

En otro aspecto de la invención, el al menos un compuesto metaloceno se puede precontactar con un monómero olefínico y un activador-soporte para un primer periodo de tiempo antes de contactar esta mezcla con un compuesto organoaluminio. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos metaloceno, el monómero olefínico y el activador-soporte normalmente oscila entre un periodo de alrededor de 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 2 horas. También se emplean tiempos de pre-contacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos.

Como alternativa, el proceso de precontacto se lleva a cabo en varias etapas, en lugar de una sola etapa, en

donde se preparan varias mezclas, cada una comprendiendo un conjunto de componentes de catalizador diferentes. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador son contactados formando una primera mezcla, seguido de poner en
5 contacto la primera mezcla con al menos uno otro componente de catalizador formando una segunda mezcla y así sucesivamente.

Varias etapas de precontacto se pueden llevar a cabo en un solo recipiente o en múltiples recipientes.
10 Además, múltiples etapas de precontacto se pueden realizar en serie (o secuencialmente), en paralelo, o una combinación de éstos. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla de dos componentes de catalizador en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un
15 componente de catalizador adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que normalmente se encuentra corriente abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes de catalizador se puede dividir y utilizar en diferentes
20 tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador es alimentado en un primer recipiente de precontacto para el precontacto con al menos uno otro componente de catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente de catalizador es alimentado en un
25 segundo recipiente de precontacto para precontactar con al

menos uno otro componente de catalizador, o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de éstos. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, varios
5 dispositivos de mezclado estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, metaloceno con puente, activador-soporte, co-catalizador de organoaluminio y
10 opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras avanza la reacción de polimerización. Por otra parte, cualquiera dos o más de estos componentes de catalizador se pueden precontactar en un recipiente antes de
15 entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en donde el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un proceso en etapas o por lotes en donde se agrega un lote de productos precontactados para hacer una composición de catalizador.
20 Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede variar de unos pocos segundos a varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo dura generalmente de alrededor de 1 segundo a alrededor de 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto
25 continuo dura de aproximadamente 10 segundos a

az

aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto metalloceno, monómero de olefinas y co-catalizador de organoaluminio se contacta con el activador-soporte, esta 5 composición (con la adición del activador-soporte) se denomina una "mezcla post-contactada". La mezcla postcontactada opcionalmente permanece en contacto para un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes 10 de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla de precontacto y el activador-soporte generalmente va desde aproximadamente 0.05 horas a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicionalmente, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de alrededor de 15 0.05 horas a alrededor de 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambos, pueden aumentar la productividad de los polímeros en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, ni una etapa de precontacto ni una 20 etapa de postcontacto es necesaria.

La mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura y por un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de mezcla precontactada y el activador-soporte, de tal manera que una 25 porción de los componentes de la mezcla precontactada se

inmoviliza, adsorbe o deposita sobre esta. Cuando se emplea el calentamiento, la mezcla postcontactada generalmente se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 0°F a aproximadamente 150°F, o de aproximadamente 40°F a aproximadamente 95°F.

De acuerdo a un aspecto de esta invención, la proporción molar de las moles de compuesto de metaloceno a las moles de compuesto organoaluminio en una composición de catalizador generalmente está en un intervalo de alrededor de 1:1 a aproximadamente 1:10,000. En otro aspecto, la proporción molar está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1: 1,000. Sin embargo, en otro aspecto, la proporción molar de las moles del compuesto metaloceno a las moles de compuesto organoaluminio está en un intervalo de alrededor de 1:1 a cerca de 1:100. Estas proporciones molares reflejan la proporción de moles totales de compuesto o compuestos metaloceno a la cantidad total de compuesto organoaluminio (o compuestos) en la mezcla precontactada y la mezcla postcontactada combinada, si se emplean etapas de precontacto y/o postcontacto.

Cuando se utiliza una etapa de precontacto, la proporción molar de las moles totales de monómero de olefina a moles totales de compuesto metaloceno en la mezcla precontactada está generalmente en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100,000:1. Moles

94

totales de cada componente se utilizan en esta relación para tener en cuenta los aspectos de esta invención donde se emplean más de un compuesto monómero de olefina y/o más de una o más de un compuesto metalloceno. Además, esta proporción
5 molar puede estar en un intervalo de alrededor de 10:1 a aproximadamente 1,000:1 en otro aspecto de la invención.

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

En algunos aspectos de esta invención, la proporción en peso de metalloceno a activador-soporte está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Si se emplea más de un metalloceno y/o más de un
20 activador-soporte, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la proporción en peso está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100,000, o de aproximadamente 1:10 a 1:10,000. Sin embargo, en otro aspecto, la proporción del
25 compuesto metalloceno al activador-soporte está en un

95

intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

De acuerdo a algunos aspectos de esta invención, compuestos de aluminóxano no son necesarios para formar la composición de catalizador. Por lo tanto, puede continuar la polimerización en ausencia de aluminóxanos. En consecuencia, la invención presente puede utilizar, por ejemplo, compuestos organoaluminio y un activador-soporte en ausencia de aluminóxanos. Mientras no se pretenda ligarse por la teoría, se cree que el compuesto organoaluminio probablemente no active el catalizador de metaloceno en la misma forma que un compuesto de organoaluminóxano.

Además, en algunos aspectos, compuestos organoboro y organoborato no se requieren para formar una composición de catalizador de esta invención. Sin embargo, compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o sus combinaciones, se pueden utilizarse en otras composiciones de catalizador contempladas y comprendidas dentro de la invención presente. Por lo tanto, compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato, los compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de los mismos, se pueden emplear con el compuesto metaloceno, por ejemplo, en la presencia o en ausencia de un compuesto organoaluminio.

Composiciones de catalizador de la invención presente generalmente tienen una actividad de catalizador mayor de cerca de 100 gramos de polietileno (homopolímero,

ab

copolímero, etc., como lo requiere el contexto) por gramo de activador-soporte por hora (abreviado $\text{gPE}/(\text{gAS}\times\text{hr})$). En otro aspecto, la actividad de catalizador es superior a aproximadamente 150, mayor de aproximadamente 200, o mayor de 5 aproximadamente 250 $\text{gPE}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. En otro aspecto todavía, composiciones de catalizador de esta invención se caracterizan por tener una actividad de catalizador mayor de cerca aproximadamente 500, mayor de alrededor de 1000, o mayor de aproximadamente 1500 $\text{gPE}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Sin embargo, en 10 otro aspecto, la actividad de catalizador es mayor de aproximadamente 2000 $\text{gPE}/(\text{gAS}\cdot\text{hr})$. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización de suspensión mediante isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de alrededor de 90°C y una presión de reactor 15 de alrededor de 450 psig.

Como se ha señalado anteriormente, cualquier combinación del compuesto metalloceno, el activador-soporte, el compuesto organoaluminio y el monómero de olefina, se puede precontactar en algunos aspectos de esta invención. 20 Cuando cualquier precontacto se produce con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea la misma que la olefina a ser copolimerizada. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes de 25 catalizador para un primer período de tiempo, esta mezcla

ax

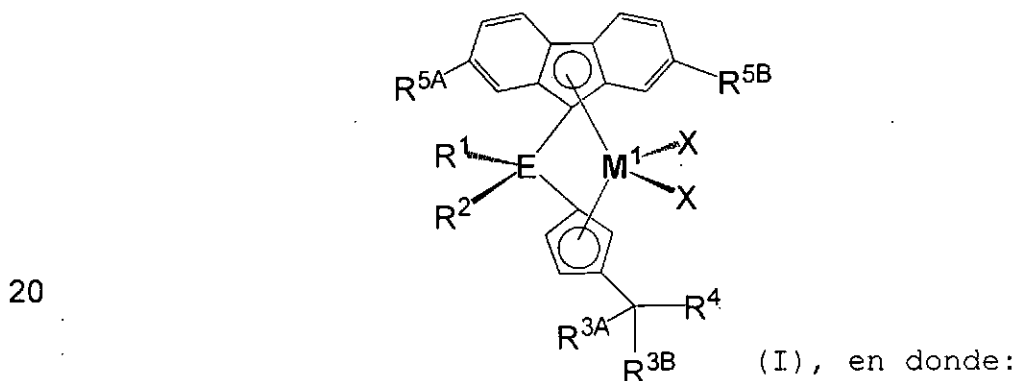
precontactada puede utilizarse en una etapa posterior de postcontacto entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador para un segundo período de tiempo. Por ejemplo, un metaloceno compuesto, un compuesto organoaluminio y 1-hexeno se puede utilizar en una etapa de precontacto para un primer período de tiempo y esta mezcla precontactada entonces se puede contactar con un activador-soporte para formar una mezcla postcontactada que es contactada para un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto metaloceno, el monómero olefínico, el activador-soporte y el compuesto organoaluminio puede ser de alrededor de 0.05 horas a cerca de 24 horas, de alrededor de 0.05 horas a alrededor de 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla postcontactada opcionalmente se deja en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según uno de los aspectos de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y los componentes de catalizador restantes es de alrededor de 0.05 horas a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 0.1 hora a alrededor de 1 hora.

Composiciones de catalizador de la invención presente se pueden utilizar para polimerizar olefinas para formar copolímeros, terpolímeros y lo similar. Uno de esos procesos para polimerización de olefinas en presencia de una

5 composición de catalizador comprende poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y al menos un comonómero olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un producto de

10 contacto de al menos un compuesto metalloceno y al menos un activador. Este proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y da como resultado un polímero de olefina con una relación de Mw/Mn desde aproximadamente 3 a aproximadamente 6. El al menos un compuesto metalloceno

15 empleado en la composición de catalizador tiene la fórmula:



M^1 es Ti, Zr, o Hf;

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo

25 o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo

99

hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

- 5 R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

- R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de
10 carbono;

R^4 es un grupo alquilo o alquénilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

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

- 15 Procesos de polimerización de olefinas descritas aquí se pueden realizar utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se utiliza en el presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas y
20 comonómeros (uno o más de un comonómero) para producir copolímeros, terpolímeros y similares. Los diferentes tipos de reactores incluyen aquellos que se pueden denominar como lote, suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, tubular o reactores autoclave. Reactores fase de gas pueden
25 constar de reactores de lecho fluidizado o reactores

100

- horizontales en etapas. Reactores de suspensión pueden incluir bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o reactores tubulares. Tipos de reactor pueden incluir procesos
- 5 por lotes o procesos continuos. Procesos continuos pueden utilizar descarga de producto intermitente o continuo. Procesos también pueden incluir reciclar parcial o completa directa de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.
- 10 Sistemas de reactores de polimerización de la invención presente pueden constar de un tipo de reactor en un sistema o varios reactores del mismo o de diferente tipo. Producción de polímeros en varios reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización
- 15 separados interconectados por un dispositivo de transferencia que permite transferir los polímeros derivados del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de
- 20 funcionamiento de los reactores de otros. Como alternativa, polimerización en varios reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a posteriores reactores para la polimerización continua. Varios sistemas de reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo,
- 25 pero sin limitación a, varios reactores de bucle, varios

reactores de fase de gas, una combinación de reactores de bucle y fase de gas, varios reactores de alta presión o una combinación de un reactor de alta presión con reactores de bucle y/o de fase de gas. Los reactores múltiples pueden ser
5 operados en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede incluir al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Monómero, diluyente, catalizador y
10 comonómero se pueden continuamente alimentar a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, procesos continuos pueden comprender la continua introducción de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación permanente de este
15 reactor de una suspensión compuesta por partículas de polímero y el diluyente. Efluente del reactor se puede evaporar para quitar el polímero sólido de los líquidos que componen el diluyente, monómero y/o comonómero. Diversas tecnologías se pueden utilizar para esta etapa de separación
20 incluyendo pero no limitados a, evaporación que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización de suspensión típica
25 (también conocida como el proceso de forma de partículas) se

describe, por ejemplo, en la patente de E.U.A. No. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada uno de los cuales se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

5 Diluyentes adecuados utilizados en la
polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a,
el monómero que es polimerizado e hidrocarburos que son
líquidos en condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes
adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos como
10 propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano,
isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de
polimerización de bucle pueden ocurrir bajo condiciones de
volumen donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la
polimerización del monómero de propileno como se describe en
15 la patente de E.U.A. No. 5,455,314, que se incorpora por
referencia en este documento en su totalidad.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el
reactor de polimerización puede incluir al menos un reactor
de fase de gas. Estos sistemas pueden emplear una corriente
20 continua de reciclaje que contiene uno o más monómeros
continuamente ciclados a través de un lecho fluidizado en
presencia de catalizador en condiciones de polimerización.
Una corriente de reciclar puede retirarse del lecho
fluidizado y reciclada de vuelta en el reactor. Al mismo
25 tiempo, producto de polímero puede ser retirado del reactor y

nuevo o monómero fresco puede añadirse para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores de fase de gas pueden constar de un proceso para la polimerización de varias etapas de fase de gas de olefinas, en donde las olefinas se
5 polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización de fase de gas independientes mientras alimentan un polímero que contiene el catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase de gas es describe
10 en la patente de E.U.A. No. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304, cada una de los cuales se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento.

De acuerdo con otro aspecto de la invención todavía, un reactor de polimerización de alta presión puede
15 constar de un reactor tubular o un reactor autoclave. Reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se agrega monómero fresco, iniciadores o catalizadores. Monómero se puede atrapar en una corriente gaseosa y se introduce en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores y/o componentes
20 de catalizador pueden atraparse en una corriente gaseosa y se introduce en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. Calor y presión se pueden emplear adecuadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

25 De acuerdo con otro aspecto de la invención, el

104

reactor de polimerización puede constar de un reactor de polimerización de solución donde el monómero/comonómero se contacta con la composición de catalizador por agitación adecuada o por otros medios. Un portador que comprende un

5 diluyente inerte orgánico o monómero en exceso se puede emplear. Si se desea, el monómero/comonómero se pueden llevar en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. Se mantiene la zona de polimerización a temperaturas y presiones

10 que darán como resultado en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Agitación puede emplearse para obtener el mejor control de temperatura y a mantener las mezclas de polimerización uniforme en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el

15 calor exotérmico de polimerización.

Reactores de polimerización adecuados para la invención presente pueden incluir además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación por lo menos un

20 sistema de alimentación para el catalizador o componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Sistemas de reactor adecuados para la invención presente además pueden incluir sistemas para purificación de materia prima, almacenamiento de catalizador y preparación,

25 extrusión, enfriamiento de reactor, recuperación de polímero,

fraccionamiento, reciclar, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Condiciones que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades de polímero
5 deseadas incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. Temperatura de polimerización puede afectar la productividad de catalizador, peso molecular de polímero y distribución de peso molecular. Temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por
10 debajo de la temperatura de de-polimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Normalmente, esto incluye desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C, según el tipo de reactor de polimerización. En algunos
15 sistemas de reactor, la temperatura de polimerización está generalmente dentro de un intervalo de alrededor de 70°C a aproximadamente 90°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

Las presiones adecuadas también varían según el
20 tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones de fase líquida en un reactor de bucle es normalmente menos de 1000 psig. Presión para la polimerización de fase de gas es generalmente en aproximadamente 200 a 500 psig. Polimerización de alta
25 presión en reactores tubulares o reactores autoclave

generalmente se ejecuta en aproximadamente 20,000 a 75,000 psig. Reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica ocurren a temperaturas y presiones generalmente más altas. Operación por encima del punto
5 crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Según un aspecto de esta invención, la proporción de hidrógeno al monómero de olefinas en el proceso de polimerización es controlada. Esta proporción en peso oscila
10 entre aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 10,000 ppm de hidrógeno, basada en el peso del monómero de olefina. Por ejemplo, se puede controlar la relación en peso de reactivo o alimentación de hidrógeno a monómero de olefinas en una proporción en peso que cae dentro de un intervalo de
15 aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 7500 ppm, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5000 ppm o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm. Además, la proporción de reactivo o alimentación de hidrógeno a monómero de olefinas puede controlarse con una relación de peso en un
20 rango de alrededor de 75 ppm a alrededor de 900 ppm, de alrededor de 100 ppm a alrededor de 800 ppm o de aproximadamente 125 ppm a alrededor de 700 ppm, en algunos aspectos de esta invención.

En polimerizaciones de etileno, la proporción de
25 alimento de hidrógeno a monómero de etileno, sin considerar

107

el o los comonómeros empleados, generalmente se controla con una relación en peso dentro de un rango de alrededor de 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm, pero el objetivo de relación de peso específico puede depender del peso molecular del polímero deseado o índice de fusión (MI). Para polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) que tienen un MI alrededor de 1 g/10 min, la proporción en peso de hidrógeno a etileno está normalmente en un rango de alrededor de 50 ppm a alrededor de 250 ppm, tales como, por ejemplo, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 225 ppm, o de alrededor de 100 ppm a alrededor de 200 ppm. En los más altos índices de fusión, como alrededor de 75-125 g/10 min, esta relación de alimentación de hidrógeno:etileno está a menudo en un rango de alrededor de 400 ppm a aproximadamente 1000 ppm, o de aproximadamente 500 a alrededor de 900 ppm.

En otro aspecto, la proporción de alimentación o reactivo de hidrógeno a monómero de olefina se mantiene constante sustancialmente durante la corrida de polimerización para un grado de polímero particular. Es decir, la proporción de hidrógeno:olefina se selecciona en una relación particular dentro del rango de alrededor de 50 ppm a aproximadamente 10,000 ppm y se mantiene en la relación para estar dentro $\pm 25\%$ durante la corrida de polimerización. Por ejemplo, si la proporción objetivo es 100 ppm, entonces se mantiene la proporción de hidrógeno:olefina

necesarios. Un polímero de olefina (por ejemplo, un copolímero de etileno) se puede producir en presencia de hidrógeno y un sistema de catalizador basado en metaloceno, en un reactor único, resultando en un polímero con una
5 relación de M_w/M_n en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Además, el reactor sencillo puede ser, como se ha señalado anteriormente, un reactor de fase de gas, un reactor de bucle o un reactor de tanque agitado, por ejemplo.

10 La concentración de los reactivos que entran en el reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina de polímero y el método de formar ese producto al
15 final puede determinar los atributos y propiedades del polímero deseado. Propiedades mecánicas incluyen tensión, flexión, impacto, arrastre, relajación de la tensión y pruebas de dureza. Propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares,
20 temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estéreo-regularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Esta invención está dirigida también a los
25 polímeros producidos por cualquiera de los procesos de

polimerización descritos aquí. Características y propiedades específicas de polímero se discutirán más a detalle en la sección siguiente. Artículos de fabricación se pueden formar y pueden incluir, los polímeros producidos de acuerdo con
5 esta invención.

Polímeros y artículos

Si el polímero resultante producido de conformidad con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o
10 copolímero de etileno, sus propiedades se caracteriza por diversas técnicas analíticas conocidas y utilizadas en la industria de poliolefinas. Artículos de fabricación se pueden formar, y pueden incluir, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se indican a
15 continuación.

Polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con esta invención generalmente tiene un índice de fusión de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el
20 rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 g/10 min, o de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 20 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la invención presente puede tener un índice de fusión en un rango de cerca de 0.5 a alrededor de
25 10, de cerca de 0.5 a cerca de 6, o de aproximadamente 0.5 a

111

sustancialmente constante puede ocasionar el mantener la relación de alimentación entre unos 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonomero (o comonomeros) puede ser, y generalmente es, sustancialmente constante a lo largo de la corrida de polimerización para un grado de polímero particular. La estrategia de reactivo/alimentación empleada en el presente documento es diferente de la pulsación de reactivos empleados en la patente de E.U.A. No. 5,739,220 y publicación de patente de E.U.A. No. 2004/0059070, por ejemplo.

Todavía, en otro aspecto, efluente de gas de purga de los reactores de polimerización descrita aquí generalmente tiene una proporción molar de hidrógeno a monómero de olefina de menos de 0.01, aunque esta proporción puede depender del peso molecular de polímero deseado, MI, etc. En una polimerización de etileno, la proporción molar de hidrógeno:etileno es normalmente menor de aproximadamente 0.01 y a menudo, menos de unos 0.005. Por ejemplo, para un copolímero de etileno con un índice de fusión de alta carga (HLMI) de 150 g/10 min, esta proporción molar de hidrógeno:etileno en el gas efluente de purga es generalmente inferior a aproximadamente 0.005.

El proceso de polimerización descrito aquí se puede realizar en un solo reactor en ciertos aspectos de esta invención. Por lo tanto, varios sistemas de reactor no son

aproximadamente 3 g/10 min.

La densidad de polímeros basados en etileno producidos utilizando uno o varios compuestos metaloceno descritos aquí por lo general cae dentro del rango de
5 aproximadamente 0.88 a aproximadamente 0.97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un rango de alrededor de 0.90 a aproximadamente 0.95 g/cm³. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad está en un rango de aproximadamente 0.91 a
10 aproximadamente 0.94 g/cm³, como, por ejemplo, de aproximadamente 0.91 a aproximadamente 0.93 g/cm³.

Polímeros de etileno, tales como los copolímeros y terpolímeros, con un peso molecular promedio en peso (Mw) que cae dentro de un intervalo de aproximadamente 15,000 a
15 aproximadamente 350,000 g/mol están dentro del alcance de la invención presente. A menudo, el Mw de los polímeros de la invención presente está dentro de un rango de alrededor de 20,000 a aproximadamente 250,000 g/mol, por ejemplo, de aproximadamente 50,000 a 200,000 g/mol, o de aproximadamente
20 70,000 a aproximadamente 150,000 g/mol.

Una medida de la distribución de pesos moleculares de polímeros de etileno descritos en el presente documento es el índice de polidispersidad, o la proporción de Mw/Mn, donde Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso
25 molecular promedio en número. Generalmente, las relaciones de

Mw/Mn para polímeros preparados por sistemas de catalizador de metalloceno tradicionales y no de esta invención, están en un rango de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 2.5. Sin embargo, las proporciones de Mw/Mn para polímeros de esta
5 invención están en un rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. En algunos aspectos, la proporción de Mw/Mn del polímero está en un intervalo de aproximadamente 3.1 a aproximadamente 5.5 o de aproximadamente 3.1 a aproximadamente 5.0. En otros aspectos, Mw/Mn del polímero
10 está en un rango de aproximadamente 3.2 a aproximadamente 4.8, de aproximadamente 3.2 a aproximadamente 4.5, de alrededor de 3.3 a aproximadamente 4.4, o de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 4.4.

Polímeros de etileno producidos utilizando los
15 procesos de polimerización y sistemas de catalizador descritos tienen una distribución comonomérica inversa. Una distribución comonomérica inversa, como se usa en este documento, se refiere a un polímero en donde los componentes de peso molecular más alto del polímero tienen mayor
20 incorporación de comonomero que los componentes de peso molecular inferiores. Por lo general, hay un aumento de la incorporación comonomérica con el aumento de peso molecular. A menudo, la cantidad de incorporación de comonomeros en pesos moleculares más altos es aproximadamente 20% más alto,
25 o 30% más alto que en los pesos moleculares más bajos. En un

aspecto, la cantidad de incorporación de comonomero en pesos moleculares más altos es aproximadamente un 50% superior a los pesos moleculares más bajos. Otra caracterización de una distribución comonomérica inversa es que el número de ramificaciones de cadenas cortas (SCB) por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn.

La distribución de ramificación de cadena corta (SCDB) de polímeros de esta invención también se puede caracterizar por una proporción del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de 10^4 , es decir, $(\text{SCB en } 10^{5.5} \text{ peso molecular}) / (\text{SCB en } 10^4 \text{ peso molecular})$. En esta invención, la proporción es mayor que 1. En otro aspecto, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de 10^4 es mayor que aproximadamente 1.2, por ejemplo, mayor que aproximadamente 1.3. En otros aspectos, la proporción es mayor que aproximadamente 1.5. Sin embargo, en otros aspectos, la relación está en un rango de 1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 1.3 a aproximadamente 3.5. Como un ejemplo, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de $10^{5.5}$ al

número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de 10^4 puede estar en un rango de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 3.

Además, la SCDB de polímeros de la invención
5 presente se puede caracterizar por la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10, es decir, $(\text{SCB en D90})/(\text{SCB en D10})$. D90 es el peso molecular en que 90% de los polímeros en peso tiene mayor
10 peso molecular y D10 es el peso molecular en donde el 10% del polímero en peso tiene mayor peso molecular. D90 y D10 se representan gráficamente en la figura 2. De conformidad con un aspecto de la invención presente, una proporción entre el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por átomos de
15 carbono totales del polímero en D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 es menor de aproximadamente 0.9. Por ejemplo, la proporción de $(\text{SCB en D90})/(\text{SCB en D10})$ puede estar en un rango de alrededor de 0.1 a aproximadamente 0.9. En otro aspecto, la relación es menor
20 de aproximadamente 0.8, o menor de aproximadamente 0.7. Sin embargo, en otro aspecto, la proporción entre el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 está en un rango de aproximadamente 0.2 a
25 aproximadamente 0.8, tales como, por ejemplo, de

aproximadamente 0.3 a aproximadamente 0.7.

Fraccionamiento de elución de incremento de la temperatura analítica (ATREF) se puede utilizar para caracterizar la SCDB de los polímeros descritos aquí. En una
5 prueba ATREF, menos de aproximadamente 5% en peso de estos polímeros se eluye bajo una temperatura de 40°C. En otro aspecto, menos de aproximadamente 4% en peso, o menos de aproximadamente 3% en peso, del polímero se eluye abajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF. Por ejemplo,
10 menos de aproximadamente 1% en peso del polímero se puede eluir por debajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF.

Generalmente, los polímeros de la invención presente tienen niveles bajos de ramificación de cadena
15 larga, con ramas de cadena larga (LCB) normalmente de menos de aproximadamente 0.05 por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales es menor de aproximadamente 0.04, menor de aproximadamente 0.03, menor que aproximadamente 0.02 o menor
20 de aproximadamente 0.01. Además, los polímeros de la invención presente pueden tener menos de aproximadamente 0.008, menor de aproximadamente 0.006, menor de aproximadamente 0.005, menor de aproximadamente 0.004, menor de aproximadamente 0.003, menor de aproximadamente 0.002 o
25 menos de aproximadamente 0.001 LCB por 1000 átomos de carbono

totales, en otros aspectos de esta invención.

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno de la invención presente se caracteriza por un índice de fusión de aproximadamente 0.1 a
5 aproximadamente 100 g/10 min; una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 6; y una distribución de comonomero inversa. Este polímero también tiene menos de aproximadamente 0.05 LCB por 1000 átomos de carbono totales; y menos de aproximadamente 5% en peso del polímero se eluye
10 debajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF.

Otro polímero de etileno ejemplar tiene un índice de fusión de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 20 g/10 min; una proporción de Mw/Mn desde aproximadamente 3.1 a aproximadamente 5.0; una distribución de comonomero inversa;
15 menos de aproximadamente 0.01 LCB por 1000 átomos de carbono totales; y menos de aproximadamente 3% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF.

Aún otro polímero de etileno descrito aquí tiene un
20 índice de fusión de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 g/10 min; una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3.2 a aproximadamente 4.5; una distribución de comonomero inversa; menos de aproximadamente 0.005 LCB por 1000 átomos de carbono totales; y menos de aproximadamente 1% en peso del polímero
25 eluido por debajo de una temperatura de 40°C en una prueba

117

ATREF.

Polímeros de etileno, ya sea copolímeros, terpolímeros y así sucesivamente, se pueden formar en diversos artículos de fabricación. Artículos que pueden

5 constar de polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, parte automotriz, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película de embalaje de alimentos o contenedor, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un

10 contenedor de hogar, un forro, un producto moldeado, un dispositivo médico o material médico, una tubería, una hoja o cinta, un juguete y similares. Diversos procesos se pueden emplear para formar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeado por inyección, moldeado

15 por soplado, moldeado rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformación y similares. Además, aditivos y modificadores son a menudo agregados a estos polímeros a fin de proporcionar el procesamiento de polímeros benéfico o atributos del producto

20 de uso final.

EJEMPLOS

La invención además se ilustra por los ejemplos

25 siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como

limitaciones imponentes al alcance de esta invención. Varios otros aspectos, modalidades, modificaciones y sus equivalentes que, después de leer la descripción aquí, pueden sugerir a una persona con experiencia en la técnica sin
5 apartarse del espíritu de la invención presente o el alcance de las reivindicaciones anexadas.

Índice de fusión (MI, g/10 min) se determina de conformidad con la norma ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,160 gramos.

10 Índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determina de conformidad con la norma ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21,600 gramos.

Densidad de polímero se determina en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) en una muestra de compresión
15 moldeada, se enfría a aproximadamente 15°C por hora y se acondiciona durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de conformidad con la norma ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Caracterizaciones reológicas de fusión se realizan
20 como sigue. Medidas de corte oscilatorio de pequeña tensión (10%) se realizan en un Reómetro de ARES Rheometrics Scientific, Inc. con la geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizan a 190°C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ versus frecuencia (ω) luego se
25 ajustan a la curva usando el modelo empírico de tres

parámetros modificado Carreau Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de corte cero- η_0 , tiempo de relajación viscosa característica, τ_η y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico simplificado de Yasuda Carreau (CY) es el siguiente.

5

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

en donde $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de corte complejo;

η_0 = viscosidad de corte cero;

10

τ_η = tiempo de relajación viscosa;

a = parámetro de "amplitud";

n = fija la pendiente de ley de energía final, fijada en 2/11; y

15

ω = frecuencia angular de deformación de corte oscilante.

Detalles de la importancia y la interpretación del modelo CY y parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber and H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); and R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

20

Pesos moleculares y distribuciones de peso

- molecular se obtienen utilizando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el solvente, con un caudal de 1 ml por minuto a una temperatura de 145°C. BHT
- 5 (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en una concentración de 0.5 g/l se utiliza como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 200 µl se utiliza con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/ml. Disolución de la muestra en TCB estabilizado se realiza por calentamiento a 150°C durante
- 10 5 horas con agitación ocasional, suave. Las columnas utilizadas son tres columnas PLgel mixed A LS (7.8x300mm) y se calibran con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el cual se determina el peso molecular.
- 15 Datos de SCDB se obtienen utilizando una celda de flujo climatizada de alta temperatura de SEC-FTIR (Polymer Laboratories) como se describe por P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing y E.T. Hsieh, polymer, 43, 159 (2002). El procedimiento ATREF es el siguiente: 40 miligramos de la
- 20 muestra de polímero y 20 ml de 1,2,4-triclorobenceno secuencialmente se cargan en el recipiente en un instrumento PolyChar TREF 200 +. Después de la disolución del polímero, una alícuota de la solución de polímero se carga en la columna y se enfría a 0.5°C/min a 35°C. A continuación, la
- 25 elución comienza utilizando un caudal 0.5 ml/min tasa y

calentamiento en 1°C/min hasta 120°C.

El activador-soporte de alúmina sulfatada en algunos de los ejemplos se prepara de conformidad con el procedimiento siguiente. Bohemita se obtiene de W.R. Grace
5 Company bajo la denominación "Alúmina A" y con un área superficial de alrededor de 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1.3 ml/g. Este material se obtiene como un polvo con un tamaño de partícula promedio de alrededor de 100 micras. Este material se impregna a humedad incipiente con
10 una solución acuosa de sulfato de amonio a igual de aproximadamente 15% de sulfato. Esta mezcla se coloca en un recipiente plano y se deja secar al vacío en aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, aproximadamente 10 gramos
15 de esta mezcla en polvo se colocan en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas provisto de un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que el polvo se apoya en el disco, aire (nitrógeno puede ser sustituido) seco se pasa por una columna de tamiz molecular 13X, se inyecta hacia arriba a
20 través de los discos a la velocidad lineal de aproximadamente 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Luego se activa un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se incrementa a la velocidad de alrededor de 400°C por hora a la temperatura deseada de calcinación de alrededor de 600°C.
25 A esta temperatura, el polvo se le permite tener fluidez

durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Posteriormente, se recoge el activador-soporte de alúmina sulfatada y se almacena en nitrógeno seco y se utiliza sin exposición a la atmósfera.

5

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-2

Polímeros producidos usando un sistema de catalizador basado en cromo

- 10 Ejemplos comparativos 1-2 se producen de conformidad con el procedimiento siguiente. Catalizador de Cr/sílice, obtenido de W.R. Grace bajo el nombre 969MPI, se activa por calcinación en un lecho fluidizado a 700°C durante 3 horas. Alrededor de 0.1 g, a continuación, se carga en
- 15 nitrógeno a un autoclave 2.2-L, equipado con control de temperatura y un agitador marino que opera a 400 rpm. Se agregan aproximadamente 1.2 l de isobutano líquido, seguido por la adición de hidrógeno (si se utiliza). Gas de hidrógeno se añade al reactor a 25°C de un cilindro de almacenamiento a
- 20 presión de 1 L. Se agrega suficiente hidrógeno para provocar una caída de 100 psig de presión en el cilindro de almacenamiento. La temperatura del reactor, a continuación, se incrementa a 103°C. Etileno se añade a 550 psig y continuamente se añade para mantener esa presión durante la
- 25 polimerización. Por lo tanto, se realizan polimerizaciones a

123

una temperatura de 103°C, una presión de 550 psig y en presencia de, o la ausencia de, hidrógeno. Polimerizaciones son detenidas por ventilación después de aproximadamente 60 minutos.

5 Figura 3 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de ejemplos comparativos 1-2, mientras que el cuadro I muestra Mw, Mn, y la relación de Mw/Mn, una medida de la distribución de pesos moleculares. Los resultados de ejemplos comparativos 1-2 indican que la
10 adición de hidrógeno en la polimerización de etileno produce un polímero con una distribución de pesos moleculares más estrecha.

CUADRO I

15 Propiedades poliméricas de ejemplos comparativos 1-2

Ejemplo	Tipo de catalizador	Hidrógeno Δ psig	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn
1	Cr/SiO ₂	0	20,250	179,100	8.8
2	Cr/SiO ₂	100	17,540	103,100	5.9

20

EJEMPLOS 3-7

Polímeros producidos usando metalloceno MET 1

La polimerización se ejecuta de ejemplos 3-7 se realizan en un reactor de acero inoxidable de un galón (3.8
25 litros) como se indica a continuación. En primer lugar, el

124

reactor se purga con nitrógeno y, a continuación, con vapor de isobutano. Aproximadamente 0.5 ml de 1 M TIBA o TNBA co-catalizador de organoaluminio, 100 mg de activador-soporte de alúmina sulfatada y 0.5 mg o 0.68 mg de MET 1 se agrega en

5 ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventila vapor de isobutano. Se agrega MET 1 de una solución de 1 mg/ml preparada disolviendo 20 mg de metaloceno en 20 ml de tolueno. El puerto de carga se cierra y se añaden 1.8 l de isobutano. El contenido del reactor se agita y calienta a

10 80°C. Treinta gramos de 1-hexeno, a continuación, se añaden en el reactor, seguido por la introducción de etileno e hidrógeno, con el hidrógeno agregado en una proporción de masa fija con respecto al flujo de etileno. Hidrógeno se almacenado en un recipiente a presión de 340 ml y se agrega

15 con el etileno a través de un sistema automatizado de alimentación, mientras que la presión del reactor total se mantiene a 340 psig mediante la adición de etileno/hidrógeno combinado. En última instancia, la cantidad total de hidrógeno agregado se registra como la caída de la presión en

20 el recipiente de 340 ml. El contenido del reactor se mantiene a la temperatura de corrida de 19 o 30 minutos por un sistema automatizado de calentamiento-enfriamiento. Las condiciones de polimerización y propiedades del polímero resultante de ejemplos inventivos 3-6 y ejemplo comparativo 7 se enumeran

25 en el cuadro II.

Figura 4 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de ejemplos 3-7, mientras que el cuadro II enumera MI, HLMI, densidad, Mw, Mn y la proporción de Mw/Mn, una medida de la distribución de pesos moleculares.

5. Como se muestra en comparación con los resultados de ejemplos 3-6 con los del ejemplo 7, polímeros producidos utilizando MET 1 en presencia de hidrógeno tenían una distribución de pesos moleculares más amplia que el polímero producido en ausencia de hidrógeno

10

CUADRO II

Condiciones de polimerización y propiedades de polímero de los ejemplos 3-7

15

Ejemplo	Metaloceno MET 1 (mg)	Tiempo (min)	Hidrógeno Δ psig	$(R^6)_3Al$ (mmol)	g PE producido
3	0.5 mg	30	58	0.5 TIBA	211
4	0.5 mg	30	45	0.5 TIBA	177
5	0.5 mg	30	37	0.5 TNBA	113
6	0.5 mg	30	34	0.5 TNBA	131
7	0.68 mg	19	0	0.5 TNBA	124

20

126

CUADRO II (continuación)

Ejemplo	MI g/10 min	HLMI g/10 min	Densidad g/cc	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn
3	1.6	43	0.9210	22,500	113,300	5.0
4	1.9	47	0.9216	30,200	104,400	3.5
5	1.2	26	0.9209	37,200	113,900	3.1
6	1.0	23	0.9233	29,900	121,000	4.1
7	0.0	0	0.9058	274,000	612,500	2.2

EJEMPLOS 8-14**Polímeros producidos usando metalloceno MET 1 o MET 2**

10

Las corridas de polimerización de ejemplos 8-14 se realizan en un reactor de acero inoxidable de un galón (3.8 litros) como se indica a continuación. En primer lugar, el reactor se purga con nitrógeno y, a continuación con vapor de isobutano. Se agregan unos 0.5 ml de 1 M TIBA co-catalizador de organoaluminio, 100 mg de activador-soporte de alúmina sulfatada (SA) y la cantidad especificada de MET 1 o MET 2 en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventea vapor de isobutano. Se agrega MET 1 o MET 2 desde una solución de 1 mg/mL preparada disolviendo 20 mg de metalloceno 20 ml de tolueno. El puerto de carga se cierra y, a continuación, se añaden 2 L de isobutano. El contenido del reactor se agita y calienta a 80°C. El contenido se mantiene a esta temperatura durante la duración de la corrida de polimerización mediante un sistema automatizado de

20

25

127

calentamiento-enfriamiento. Comonómero 1-hexeno, a continuación, se añade en el reactor, seguido por la introducción de etileno e hidrógeno en una proporción de masa fija a través de un sistema automatizado de alimentación. La
5 presión del reactor total se mantiene en 355 psig a lo largo de la corrida por el sistema automático de alimentación. Etileno e hidrógeno se alimentan según la demanda para mantener la presión deseada total de 355 psig para la polimerización de 30 minutos. Las condiciones de
10 polimerización y propiedades de polímero resultante para los ejemplos inventivos 8-11 y ejemplos comparativos 12-14 se enumeran en el cuadro III.

Figura 5 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de ejemplos 8-14, mientras que el
15 cuadro III muestra MI, HLMI, densidad, Mw, Mn y la proporción de Mw/Mn, una medida de la distribución de pesos moleculares. Como se muestra comparando los resultados de ejemplos 8-11 con los del ejemplo 12, polímeros producidos utilizando MET 1 en presencia de hidrógeno tiene una distribución de pesos
20 moleculares más amplia que el polímero producido en ausencia de hidrógeno. MET 1 también produce polímeros de distribución de peso molecular más amplia que MET 2 - en presencia de hidrógeno - como se muestra mediante la comparación de los ejemplos 8-11 (MET 1) con los ejemplos 13-14 (MET 2) en la
25 figura 5 y cuadro III.

128

En la figura 6 se compara el SCDB de ejemplos 9 y 12. El ejemplo 9 se produce mediante MET 1 en presencia de hidrógeno y tiene una distribución comonomérica inversa. Como se muestra en la figura 6, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn para el ejemplo 9. Además, la proporción entre el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales con un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales con un peso molecular de 10^4 es mayor que 1.

CUADRO III

Condiciones de polimerización y propiedades de polímero de ejemplos 8-14

Ejemplo	Metaloceno (mg)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (mg)	SA (mg)	g PE producido
8	0.5 mg MET 1	35	261	104	155
9	0.5 mg MET 1	35	156	107	248
10	0.5 mg MET 1	35	132	109	300
11	0.38 mg MET 1	45	120	130	207
12	0.25 mg MET 1	35	0	109	142
13	2 mg MET 2	43	47	117	305
14	2 mg MET 2	43	33	97	261

CUADRO III (continuación)

Ejemplo	MI g/10 min	HLMI g/10 min	Densidad g/cc	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn
8	8.2	327	0.9242	24,200	77,600	3.2
9	3.0	81	0.9240	27,700	90,700	3.3
10	2.0	52	0.9243	31,700	105,500	3.3
11	0.9	20	0.9156	41,900	142,500	3.4
12	0.0	0	0.9065	272,600	613,800	2.3
13	1.3	22	0.9142	45,900	106,900	2.3
14	0.8	14	0.9117	45,000	119,700	2.7

EJEMPLOS 15-28**10 Polímeros producidos usando metaloceno MET 1, MET 2 o MET 3**

Las corridas de polimerización de los ejemplos 15-28 se realizan en un reactor de bucle como sigue. Un reactor de bucle de suspensión de 27.3 galones (103.3 L) o reactor de bucle de suspensión de 31.2 galones (118 L) se emplea como el reactor de polimerización. La polimerización se lleva a cabo en condiciones de proceso de forma de partículas continua en el reactor de bucle (también conocido como un proceso de suspensión) al poner en contacto una solución de 1-hexeno del metaloceno con triisobutilaluminio (TIBA) y un activador-soporte de alúmina sulfatada en un autoclave agitado 500 o 1000 ml con salida continua al reactor de bucle.

Precontacto se lleva a cabo de la siguiente manera. Una solución TIBA en isobutano y la solución de metaloceno en 1-hexeno se alimentan como corrientes separadas en un

130

colector aguas arriba de la salida del alimentador activador sólido en contacto entre sí y se combinan con descarga de isobutano. El activador sólido se purga con la solución combinada en el autoclave, brevemente en contacto con el

5 TIBA/metalloceno justo antes de entrar al autoclave. La descarga de la solución combinada utilizada para transportar el activador sólido en el autoclave se fija en una tasa que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 20-30 minutos en el autoclave, controlado

10 mediante el ajuste de la tasa de flujo de isobutano. El flujo total del autoclave entonces entra en el reactor de bucle.

Etileno utilizado es etileno grado polimerización (obtenido de AirGas Specialty Gases) que se purifica a través de una columna de alúmina A201 y activado a 343°C en

15 nitrógeno. 1-Hexeno utilizado es 1-hexeno grado polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company), que se purifica además por destilación y posteriormente se pasa a través de una columna de A2300, un híbrido de tamiz molecular de alúmina y activado a 343°C en

20 nitrógeno. El reactor de bucle es un reactor bucle lleno de líquido, de 15.2 cm de diámetro, con un volumen de 27.3 galones (103.3 L) o 31.2 galones (118 L). Isobutano líquido se usado como el diluyente. Hidrógeno se añade para afectar el peso molecular y distribución molecular del producto de

25 polímero. El isobutano es isobutano grado polimerización

131

(obtenido de Enterprise Products) que se purifica además por destilación y posteriormente se pasa a través de una columna de tamices moleculares 13X y activado a 343°C en nitrógeno.

Presión del reactor es de aproximadamente 590 psig.

- 5 Las temperaturas de reacción empleadas se enumeran en el cuadro IV. Además, el reactor se opera para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1.1 horas. El activador sólido se agrega a través de un alimentador de verificación de bola circulante de 0.35 mL (para el ejemplo 28, el
- 10 alimentador es de 0.90 mL) y alimentado al autoclave 500 o 1000 mL como se describió anteriormente. Concentraciones de metaloceno en el reactor están dentro de un intervalo de aproximadamente 0.9-4.7 partes por millón (ppm) de diluyente en el reactor de polimerización. Polímero se remueve del
- 15 reactor a razón de unas 26-49 lb/hr y recuperado en una cámara de vaporización. Una secadora Vulcan se utiliza para secar el polímero en nitrógeno en aproximadamente 60 a 80°C para el reactor de volumen menor. El reactor más grande se utiliza junto con una columna de purga que operan en el mismo
- 20 rango de temperaturas.

- Concentración de TIBA en el reactor está en un rango de alrededor de 36-84 ppm del diluyente en el reactor de polimerización, como se muestra en el cuadro IV. Aproximadamente la mitad de TIBA se añade al autoclave y el
- 25 resto se alimenta directamente al reactor. Para prevenir la

132

acumulación estática en el reactor, una pequeña cantidad (menos de 5 ppm basada en el peso de diluyente) de un agente antiestático comercial disponible como Octastat 3000 se agrega según sea necesario.

5 Las condiciones de polimerización y propiedades de polímero resultantes para los ejemplos inventivos 17-27 y ejemplos comparativos 15-16 y 28 se enumeran en el cuadro IV.

Figura 7 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de ejemplos 15-20 mientras el cuadro IV enumera MI, HLMI, densidad, Mw, Mn y la proporción de Mw/Mn, una medida de la distribución de pesos moleculares. Como se muestra mediante la comparación de los resultados de ejemplos 17-20 con aquellos de los ejemplos 15-16, polímeros producidos utilizando MET 1 son más amplios en la distribución de pesos moleculares que aquellos producidos utilizando MET 2. Asimismo, figura 8 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 15 y 21-25 y también demuestra la distribución de pesos moleculares más amplia lograda utilizando MET 1 en comparación con MET 2.

El SCDB de los ejemplos 20-25 se muestra en la figura 9. Cada uno de estos ejemplos se produce mediante MET 1 en presencia de hidrógeno y tiene una distribución comonomérica inversa. Como se muestra en la figura 9, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en

Mw que en Mn de los ejemplos 20-25. Asimismo, la relación entre el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales con un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales con un peso molecular de 10^4 es mayor que 1.

5 Ejemplo comparativo 28 se produce mediante MET 3, mientras los ejemplos inventivos 26-27 emplean MET 1. El SCDB del ejemplo 28 contrasta con el SCDB de los ejemplos 26-27 en la figura 10. Mientras que el ejemplo 28 no muestra una distribución comonomérica inversa, los ejemplos 26-27 tienen
10 una distribución comonomérica inversa, en donde el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn. Además, para los ejemplos 26-27, la relación entre el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales con un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono
15 totales con un peso molecular de 10^4 es mayor que 1.

Figura 11 es una gráfica de $\log(\eta_0)$ frente a $\log$ (Mw) y muestra los niveles bajos de LCB de los polímeros inventivos de esta invención. Polímeros de polietileno lineal se observan para seguir una relación de ley de energía entre
20 su viscosidad de corte cero, η_0 y su peso molecular promedio en peso, Mw, con una energía muy cerca de 3.4. Esta relación se muestra con una línea recta con una pendiente de 3.4 cuando se traza el logaritmo de η_0 contra el logaritmo de Mw (polímero lineal marcado en la figura 11). Desviaciones de
25 esta línea de polímero lineal son generalmente aceptadas como

134

causadas por la presencia de LCB. Janzen y Colby presentan un modelo que predice la desviación esperada de la gráfica lineal de $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para dar frecuencias de LCB como una función del M_w del polímero. Consulte

5 "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999), que se incorpora aquí por referencia en su totalidad. Polímeros inventivos, 3-6, 8-11 y 17-27 se desvían sólo ligeramente de la conocida Ley de energía 3.4 "Línea Arnett" que se utiliza como una indicación

10 de un polímero lineal (J. Phys. Chem. 1980, 84, 649). Todos estos polímeros tienen niveles de LCB por debajo de la línea que representa 10 LCB por $1E+06$ TC, que es equivalente a 0.01 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

Perfiles de fraccionamiento de elución de aumento

15 de temperatura analítica (ATREF) de ejemplos 20-26 se ilustran en la figura 12. Como se muestra en la figura 12 y enumera en el cuadro IV, sólo una fracción muy pequeña en peso de estos polímeros se eluye abajo de una temperatura de 40°C . Esto indica que muy poco de comonomero - en este caso,

20 1-hexeno - está presente en la fracción de muy bajo peso molecular del polímero que eluye a muy bajas temperaturas. Por lo tanto, más del comonomero se incorpora en las fracciones de peso molecular mucho más altas, coherentes con la caracterización de que estos polímeros tienen una

25 distribución inversa de comonomero.

135

CUADRO IVCondiciones de polimerización y propiedades de polímero de
ejemplos 15-28

Ejemplo	15	16	17	18	19
Tipo de ejemplo	Comparativo	Comparativo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Activator-Soporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metaloceno	MET 2	MET 2	MET 1	MET 1	MET 1
Metaloceno para el Reactor (ppm)	4.65	2.53	0.98	1.13	1.12
Tiempo de residencia en Autoclave (min)	26.2	26.2	28.9	28.6	28.7
Tipo co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en reactor (ppm)	71.3	83.9	40.2	42	42
Rx Temp (°F)	175.3	190.5	165.4	165.4	167.5
Etileno (mol %)	13.4	14.18	11.59	11.80	11.77
1-hexeno (mol%)	1.74	1.97	1.49	1.84	1.96
Velocidad de alimentación de hidrogeno (mlb/hr)	0.98	0.5	3	5	4.1
Velocidad de alimentación de etileno (lb/hr)	49.5	34.5	36	36	36
Velocidad de alimentación de 1-Hexeno (lb/hr)	5.75	0.37	3.64	4.5	5.2
Flujo de Isobutano total (lb/hr)	64.4	70.3	76	75.4	75.3
Concentración de Sólidos % peso	40.7	27.9	28.4	28.9	30.8
Producción de polímero (lb/hr)	49.1	29.9	33.3	34	36.3
Densidad (pellas) (g/cc)	0.9185	0.9368	0.9242	0.9225	0.9191
Densidad (esponja) (g/cc)	0.9173	0.3946	0.9164	0.9228	0.9185
HLMI (pellas)	23.9	15.7	14.8	33	19.8
MI (pellas)	1.4	0.93	0.64	1.5	0.92
HLMI (esponja)	25.6	16.6	20.3	40.8	31.7
MI (esponja)	1.51	0.97	0.71	1.4	0.98
Mn/1000 (pellas)	54.24	56.3	40.93	31.22	37.89
Mw/1000 (pellas)	115.33	142.31	145.26	120.33	131.07
Mw/Mn (pellas)	2.13	2.53	3.55	3.85	3.46
Elusión de ATREF debajo de 40 °C (% en peso)	--	--	--	--	--

136

CUADRO IV (Continuación)

Ejemplo	20	21	22	23	24
Tipo de ejemplo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Activador-Suporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metaloceno	MET 1	MET 1	MET 1	MET 1	MET 1
Metalocene para el Reactor (ppm)	1.09	0.94	0.96	1.01	1.06
Tiempo de residencia en Autoclave (min)	28.9	29.2	28.9	29.3	28.7
Tipo co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en reactor (ppm)	41.1	41.1	41.9	41.8	42.3
Rx Temp (°F)	165.4	165.4	166.8	167.6	165.8
Etileno (mol %)	11.48	11.71	11.84	11.83	11.59
1-hexeno (mol%)	1.94	1.97	1.96	1.97	2.13
Velocidad de alimentación de hidrogeno (mlb/hr)	5	5	4.3	4.1	4
Velocidad de alimentación de etileno (lb/hr)	36	36	36	36	36
Velocidad de alimentación de 1-Hexeno (lb/hr)	4.89	5	5.08	5.13	5.68
Flujo de Isobutano total (lb/hr)	75.4	75.5	75.6	75	75.6
Concentración de Sólidos % peso	29.7	29.1	27.8	29.7	29
Producción de polímero (lb/hr)	35	34.3	32.9	34.9	34.4
Densidad (pellas) (g/cc)	0.9214	0.9229	0.9206	0.9207	0.9207
Densidad (esponja) (g/cc)	0.9185	0.9205	0.918	0.9183	0.915
HLMI (pellas)	37.19	38.61	26.31	21.46	21.46
MI (pellas)	1.52	1.58	1.15	0.92	0.93
HLMI (esponja)	45.7	44.2	27.8	25.1	23.5
MI (esponja)	1.67	1.61	1.06	1.01	0.94
Mn/1000 (pellas)	25.8	27.60	32.80	37.50	34.50
Mw/1000 (pellas)	110.9	108.8	120.2	125.9	125.6
Mw/Mn (pellas)	4.29	3.94	3.67	3.36	3.64
Elusión de ATREF debajo de 40 °C (% en peso)	0.8	0.8	0.7	0.4	0.7

137

CUADRO IV (Continuación)

Ejemplo	25	26	27	28
Tipo de ejemplo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Comparativo
Activador-Suporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metaloceno	MET 1	MET 1	MET 1	MET 3
Metalocene para el Reactor (ppm)	1.03	0.9	0.95	2.2
Tiempo de residencia en Autoclave (min)	28.9	21.6	21.4	20.4
Tipo co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en reactor (ppm)	41.5	40.7	36.2	41.1
Rx Temp (°F)	165.8	174.8	174.8	174.8
Etileno (mol %)	11.74	9.8	10.24	13.1
1-hexeno (mol%)	2.15	0.74	0.59	2.24
Velocidad de alimentación de hidrogeno (mlb/hr)	4	4.7	3	1.8
Velocidad de alimentación de etileno (lb/hr)	36	30.1	30.1	31.7
Velocidad de alimentación de 1-Hexeno (lb/hr)	5.64	1.7	0.87	5.04
Flujo de Isobutano total (lb/hr)	75.4	66.3	76.4	63.6
Concentración de Sólidos % peso	29.3	26.7	24.1	26.8
Producción de polímero (lb/hr)	34.7	26.5	26.1	27.3
Densidad (pellas) (g/cc)	0.9191	0.9360	0.9395	0.9369
Densidad (esponja) (g/cc)	0.9153	0.935	0.9385	0.9358
HLMI (pellas)	21.56	--	--	--
MI (pellas)	0.93	--	--	--
HLMI (esponja)	23.6	134.4	64.7	123.7
MI (esponja)	0.89	5.85	3.02	6.25
Mn/1000 (pellas)	34.90	24.68	27.65	28.27
Mw/1000 (pellas)	124.6	86.77	101.67	80.41
Mw/Mn (pellas)	3.56	3.52	3.68	2.84
Elusión de ATREF debajo de 40 °C (% en peso)	0.6	0.6	--	--

138

EJEMPLOS COMPARATIVOS 29-32Polímeros producidos usando un sistema catalizador de Ziegler

Ejemplos comparativos 29-32 se producen de acuerdo con el siguiente procedimiento. Para producir el catalizador de Ziegler, el grado 951 de sílice, obtenido de W.R. Grace, se activa por calcinación en lecho fluidizado a 600°C durante 3 horas. 20.92 g de éste sílice calcinado se suspende luego a 25°C en 60 ml de heptano seco. Después, 17.2 mL de 1M de magnesio de dibutilo se ha añadido a la suspensión, seguido por la adición gota a gota de 3.8 ml de TiCl_4 líquido. Posteriormente, el heptano se decanta, seguido por dos lavados de heptano. El catalizador se seca a 40°C bajo nitrógeno. Aproximadamente 0.1 g de este catalizador después se carga bajo nitrógeno a un autoclave de 2.2 L, equipado con una chaqueta para el control de temperatura y un agitador de mar que opera a 400 rpm. Después de que 1.2l de líquido isobutano se ha añadido, el hidrógeno se añade, o no, como se indica en la figura 13. Gas hidrógeno se añade al reactor a 25°C de un cilindro de almacenamiento de 1L a presión. La temperatura se incrementa en el reactor a 90°C y etileno se agregado a 550 psig, y se añade continuamente para mantener la presión durante la polimerización. Por lo tanto, polimerizaciones se conducen a una temperatura de 90°C, una presión de 550 psig, y en la presencia de, o la ausencia de

hidrógeno. Polimerizaciones se detienen al ventear después de unos 60 minutos.

La figura 13 ilustra la distribución de peso molecular de ejemplos comparativos 29-32 en los niveles de 5 hidrógeno que varían de cero a 50 psig. Los resultados de los ejemplos comparativos 29-32 indican que la adición de hidrógeno en la polimerización de etileno produce un polímero con una distribución de peso molecular más estrecha.

140

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Un polímero de etileno con un índice de fusión de alrededor de 0.1 a aproximadamente 100 g/10 min; una relación de Mw/Mn de 3 a 6; una distribución comonomérica inversa; ramificaciones de cadena larga (LCB) de menos de
10 aproximadamente 0.05 por 1000 átomos de carbono totales; y menos de 5% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF.

2. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero tiene una densidad de
15 0.90 a 0.95 g/cm³.

3. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero tiene una densidad de 0.91 a 0.94 g/cm³.

4. El polímero de conformidad con la reivindicación
20 1, caracterizado porque el polímero tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20,000 a 250,000 g/mol.

5. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de
25 carbono totales del polímero con un peso molecular de 10^{5.5} al

141

número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero con un peso molecular de 10^4 es mayor que 1.

6. El polímero de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la proporción es superior a 1.5.

5 7.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 es
10 menor de 0.9.

8. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el índice de fusión del polímero está en un rango entre 0.5 a 10 g/10 min.

9.- El polímero de conformidad con la
15 reivindicación 1, caracterizado porque la relación de Mw/Mn del polímero está en un intervalo de 3.2 a 4.5.

10.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero tiene menos de 0.005 LCB por 1000 de átomos de carbono totales.

20 11.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque al menos aproximadamente 1% en peso del polímero se eluye debajo de una temperatura de 40°C en una prueba de ATREF.

25 12.- Un artículo que comprende el polímero de conformidad con la reivindicación 1.

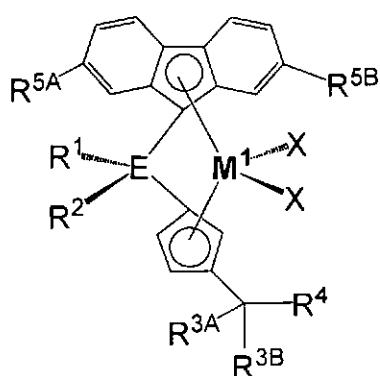
142

13.- El artículo que comprende el polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es una película agrícola, un parte automotriz, una botella, un tambor, una fibra o textil, una película o
 5 contenedor de envasado de alimentos, un articulo de servicio de alimento, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, una línea, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una hoja o cinta o un juguete.

10 14.- Un proceso de polimerización de olefina que comprende:

poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un
 15 polímero de olefina, en donde: la composición de catalizador comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno y al menos un activador,

en donde al menos un compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



(1), en donde:

143

M^1 es Ti, Zr, o Hf;

X es independiente F, Cl, Br, I; metilo, fenilo; H; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde la R^A es un grupo alquilo o arilo que tiene arriba 12 átomos de carbono, o un grupo
5 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tienen arriba de 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo
10 o arilo que tiene 12 átomos de carbono, en donde por lo menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono;

15 R^4 es un grupo alquilo o alqueno que tiene hasta 10 átomos de carbono, y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono

20 en donde el proceso de polimerización se conduce en la presencia de hidrógeno; y el polímero de olefina tiene una relación de M_w/M_n de 3 a 6.

15.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque R^1 y R^2 son un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

25 16.- El proceso de conformidad con la

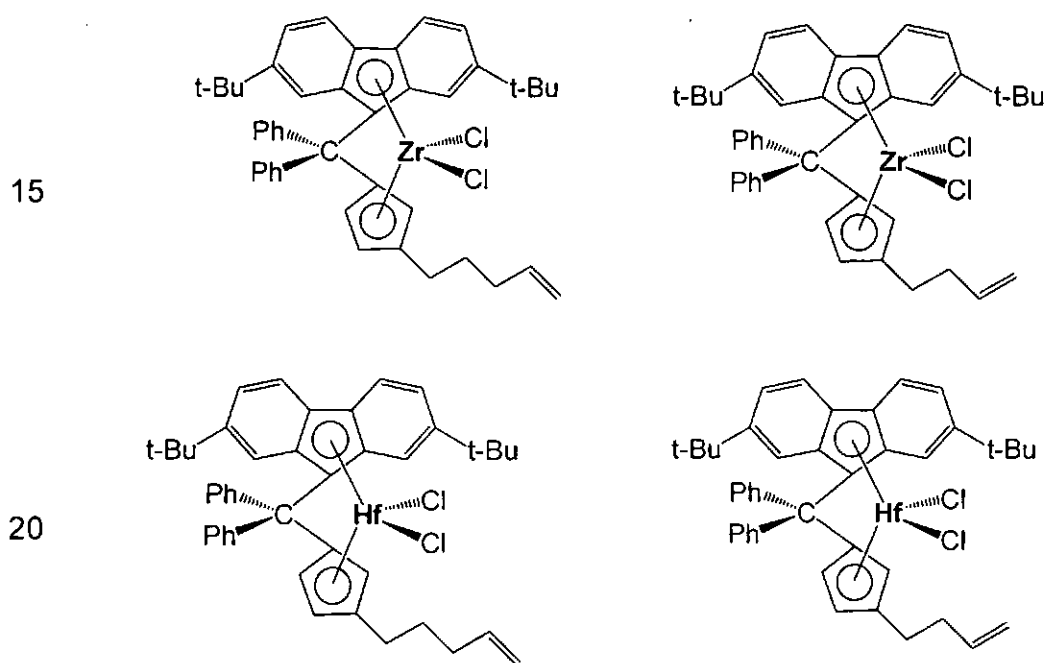
144

reivindicación 14, caracterizado porque R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo.

17.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque un grupo alquenilo lineal que tiene hasta 6 átomos de carbono.

18.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o t-butilo.

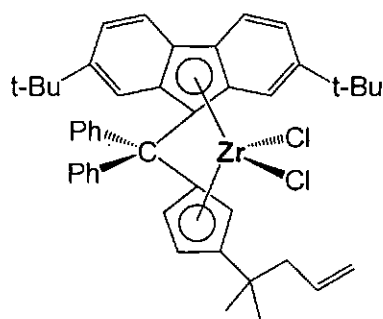
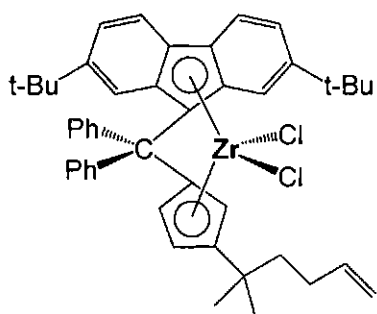
19.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque al menos un compuesto de metalloceno es:



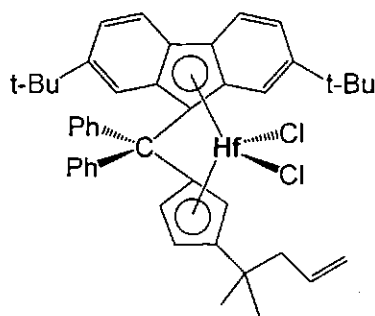
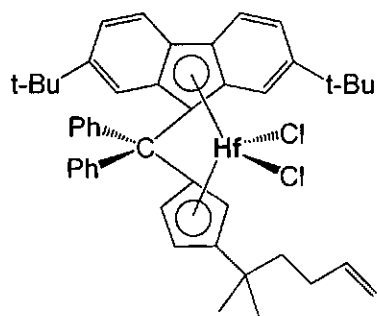
25

145

5



10



20.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la composición de catalizador comprende solamente un compuesto de metalloceno que tiene la formula (I).

21.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque al menos un activador es al menos un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión de separación de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titanio, zirconio, magnesio, boria u óxido de zinc, o un óxido mezclado del mismo, o cualquier mezcla de los mismos; y

14b

el anión de separación de electrones es sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, o cualquier
 5 combinación de los mismos.

22.- El proceso de conformidad con la reivindicación 21, caracterizado porque al menos un activador-soporte además comprende un metal o ion metálico, y en donde el metal o ion metálico es zinc, níquel, vanadio,
 10 titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o zirconio, y cualquier combinación de los mismos.

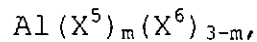
23.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque al menos un activador es al menos un activador-soporte, y en donde al menos un
 15 activador-soporte es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorados, sílice-alúmina clorados, sílice-alúmina bromurados, sílice-alúmina sulfatados, sílice-zirconio fluorados, sílice-zirconio clorados, sílice-zirconio
 20 bromurados, sílice-zirconio sulfatados, sílice-titanio fluorados, sílice-alúmina revestido fluorados, o cualquier combinación de los mismos.

24.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque al menos un activador
 25 es al menos un activador-soporte que comprende: una arcilla

147

apuntalada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz del óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, o un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos.

25.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la composición de catalizador además comprende al menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



donde

X^5 es un hidrocarbilo;

X^6 es un alcóxido o un ariloxido, un haluro, o un hidruro, y

m es de 1 a 3, inclusive.

26.- El proceso de conformidad con la reivindicación 25, caracterizado porque al menos un compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio o cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

27.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque a menos un activador

es al menos un compuesto de aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, o al menos un compuesto iónico de ionización, o cualquier combinación de los mismos.

5 28.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque una relación en peso de hidrógeno al monómero de olefina está en un intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 10,000 ppm.

10 29.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la composición de catalizador, el monómero de olefina, y al menos un comonómero de olefina se pone en contacto en un reactor sencillo, y en donde el reactor sencillo es un reactor de fase gaseosa, un reactor de serpentín, o un reactor de tanque agitado.

15 30.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque el monómero de olefina es etileno.

20 31.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque al menos un monómero de olefina es propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno, o mezclas de los mismos.

25 32.- El proceso de conformidad con la

149

reivindicación 14, caracterizado porque el polímero de olefinas tiene una distribución comonomérica inversa.

33.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque el polímero de olefina tiene menos de 0.05 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

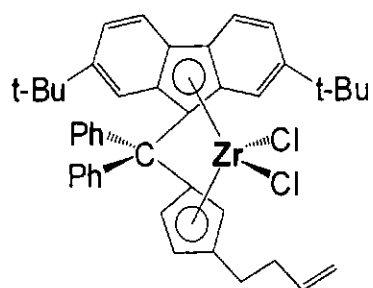
34.- El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque menos del 5% en peso del polímero de olefina se eluye debajo de una temperatura de 40°C en una prueba ATREF.

35.- Un polímero generado por el proceso de la reivindicación 14.

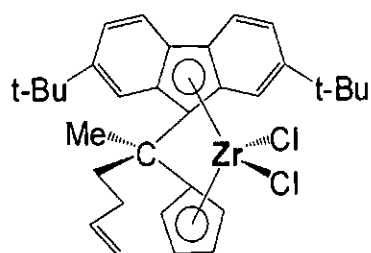
36. Un artículo que comprende el polímero generado por el proceso de la reivindicación 14.

150

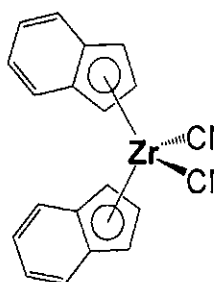
FIG. 1



MET 1

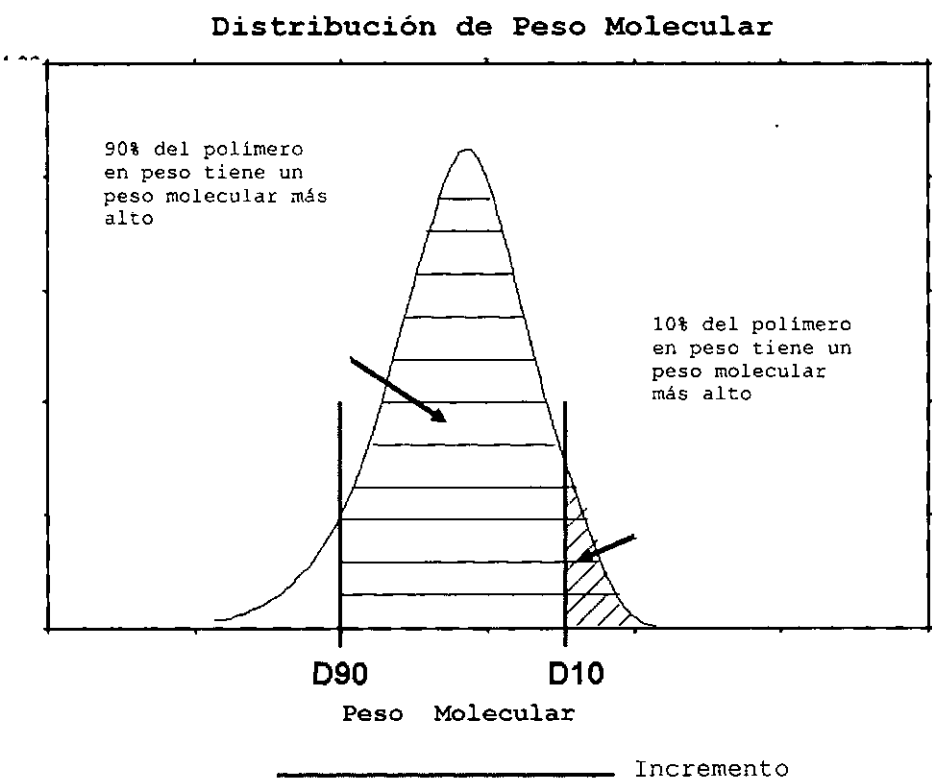


MET 2



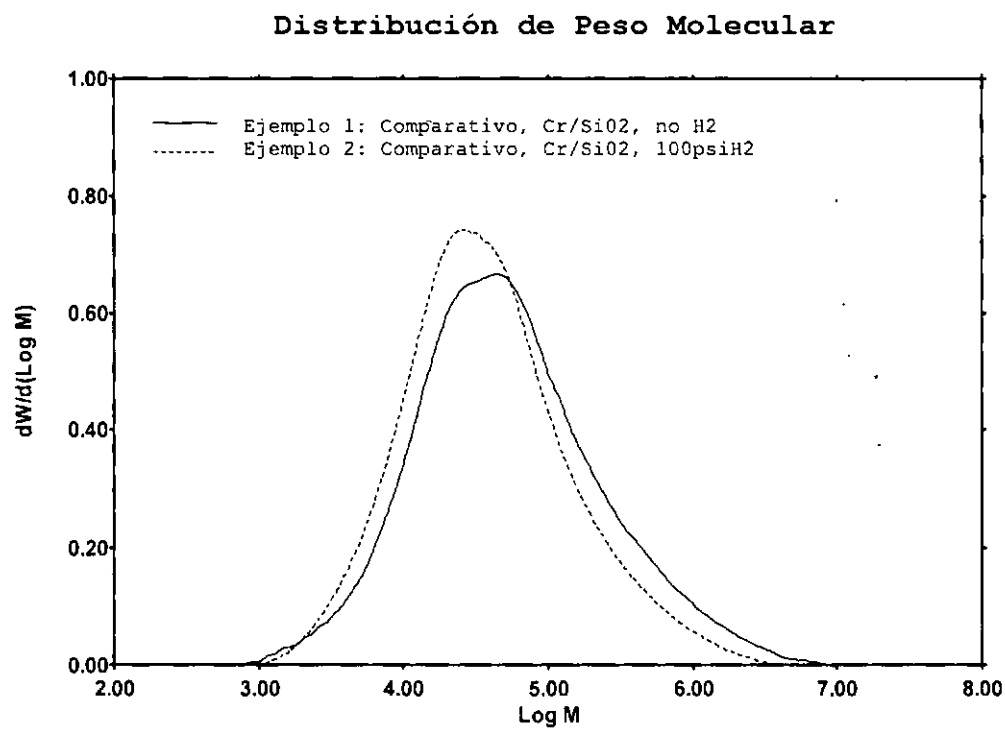
MET 3

FIG. 2



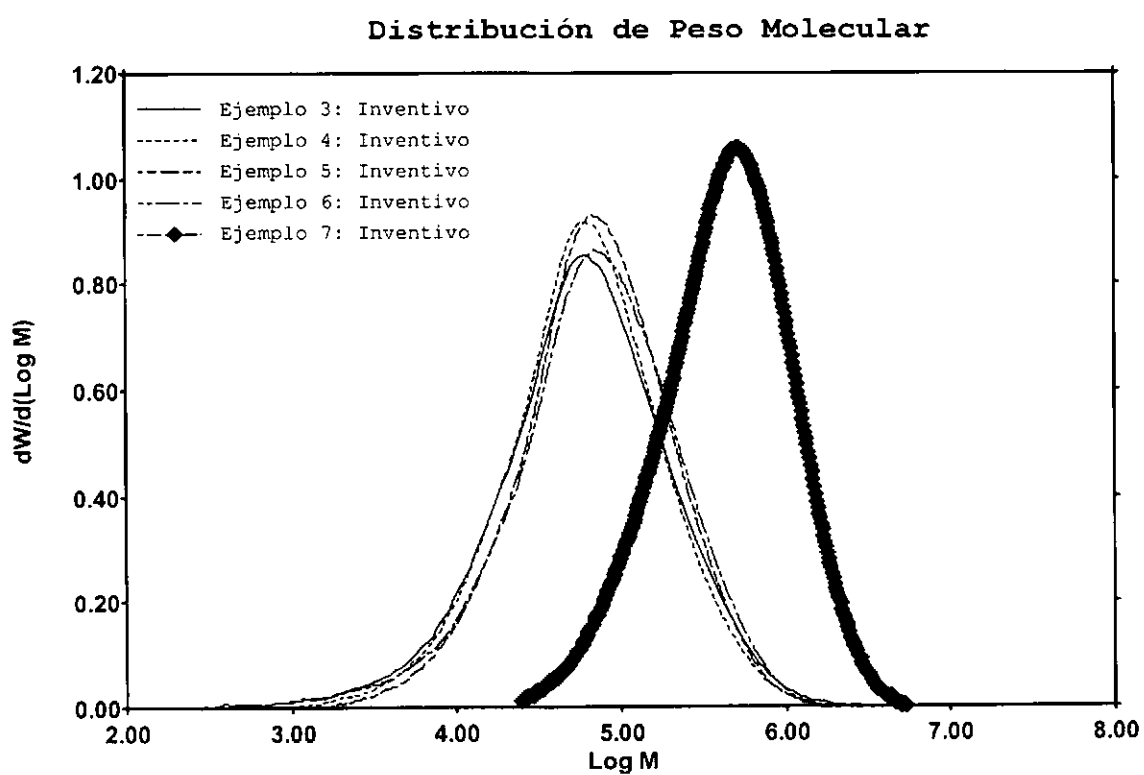
152

FIG. 3



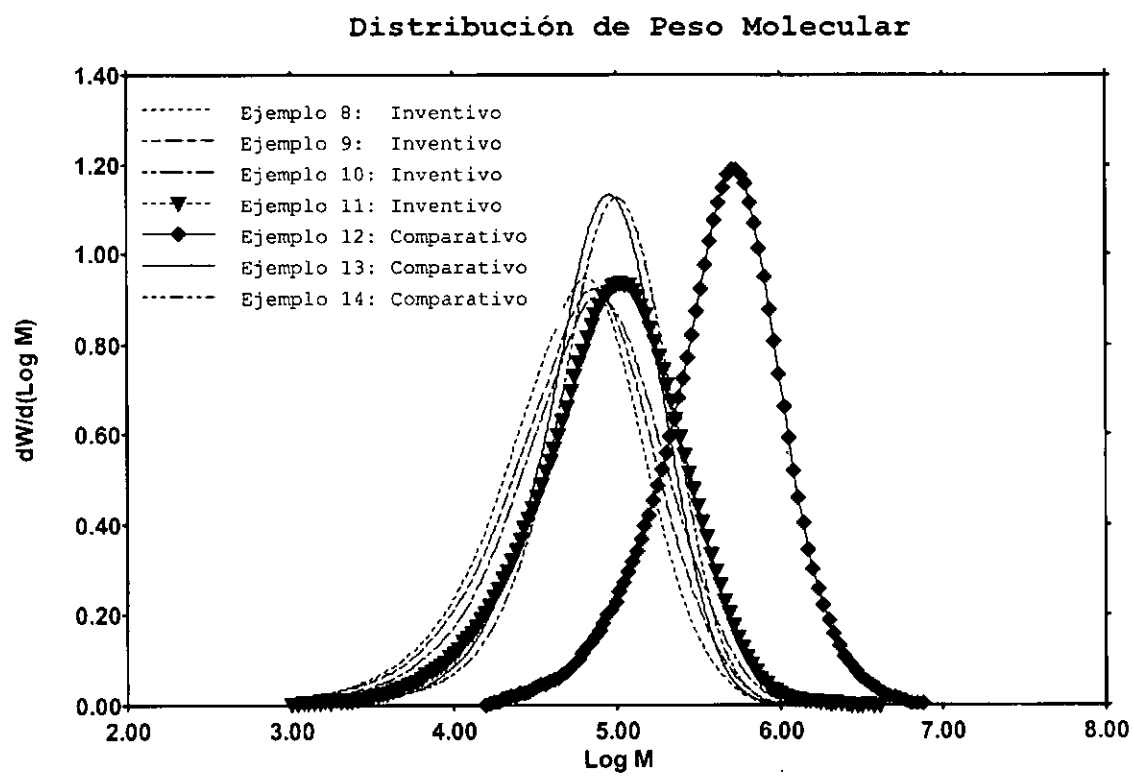
153

FIG. 4



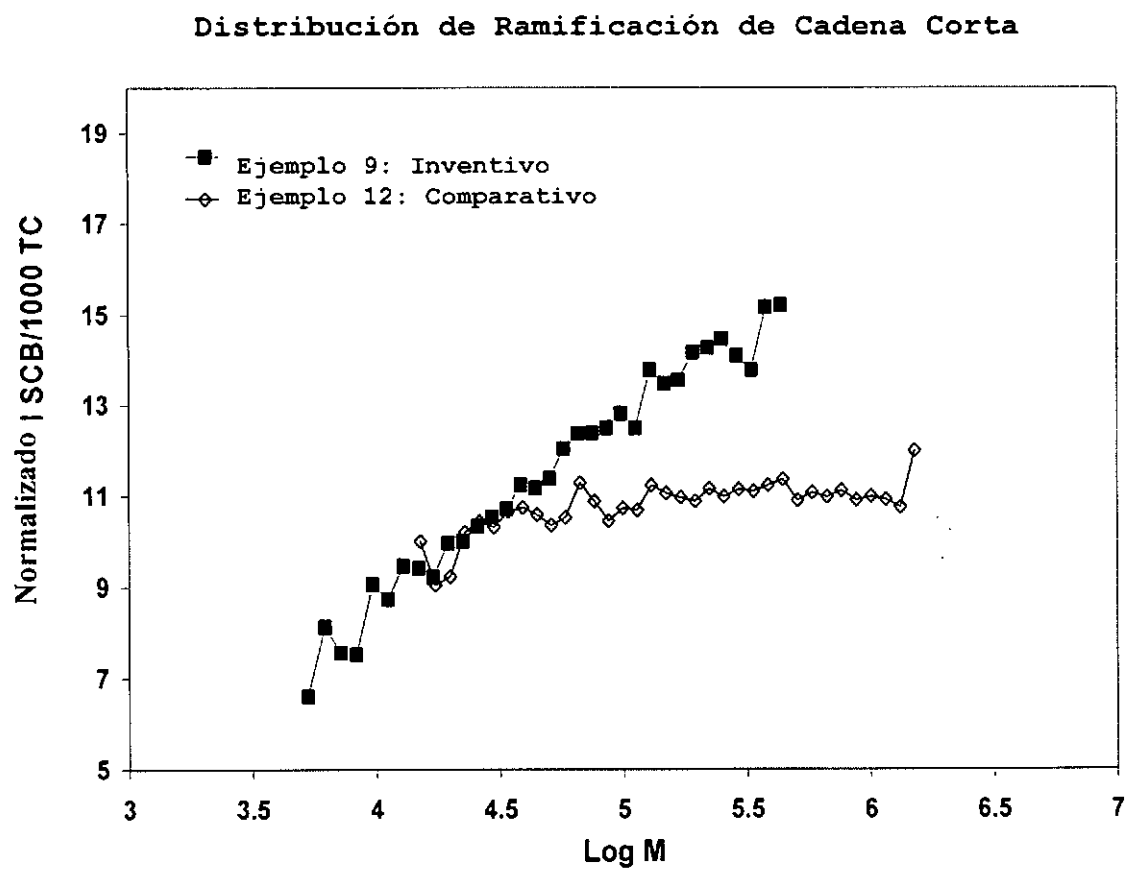
154

FIG. 5



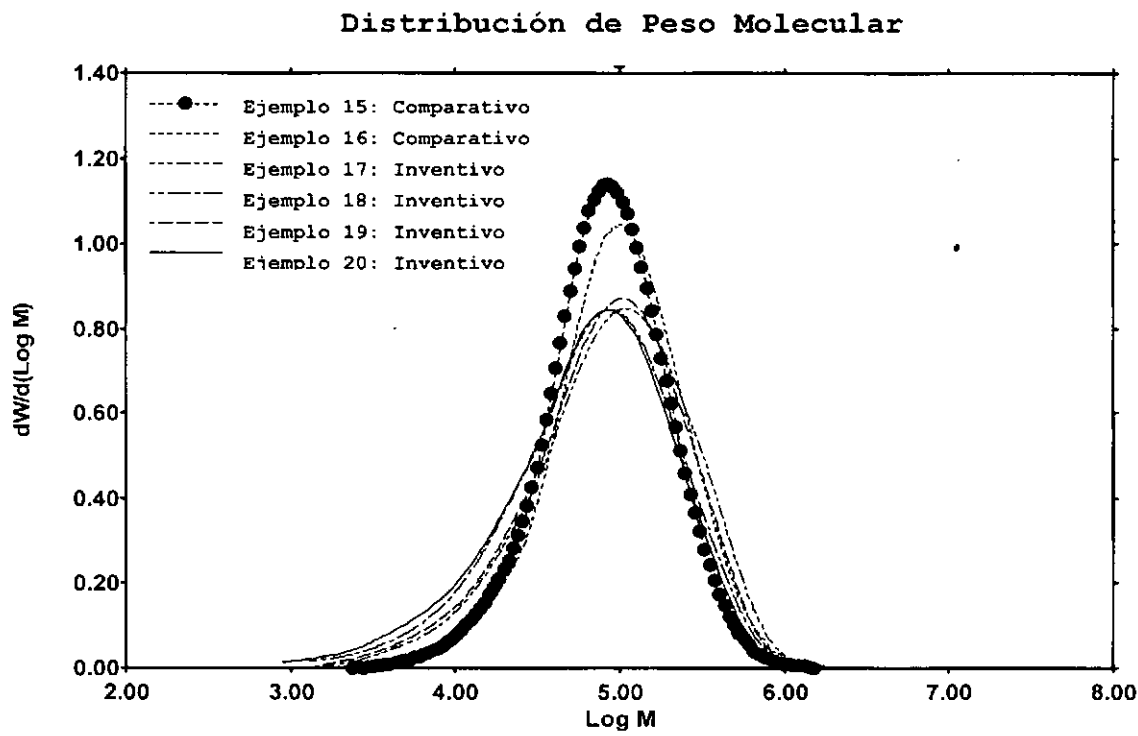
155

FIG. 6



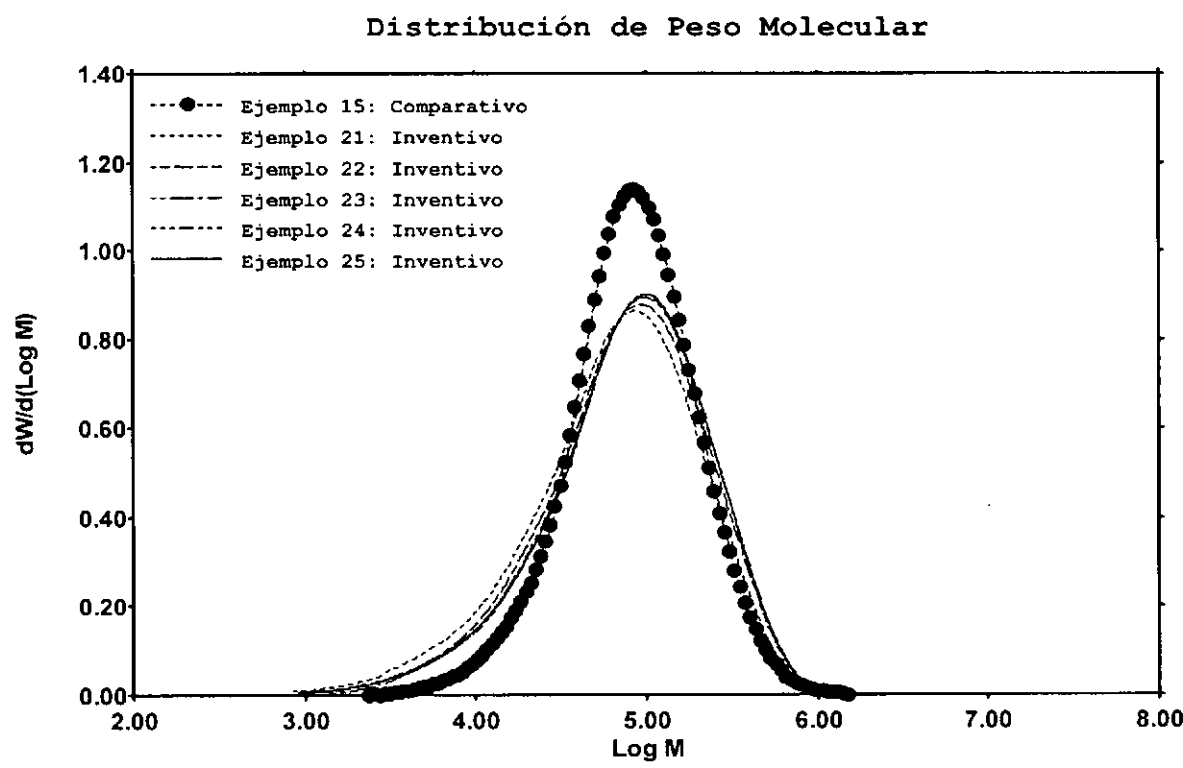
156

FIG. 7



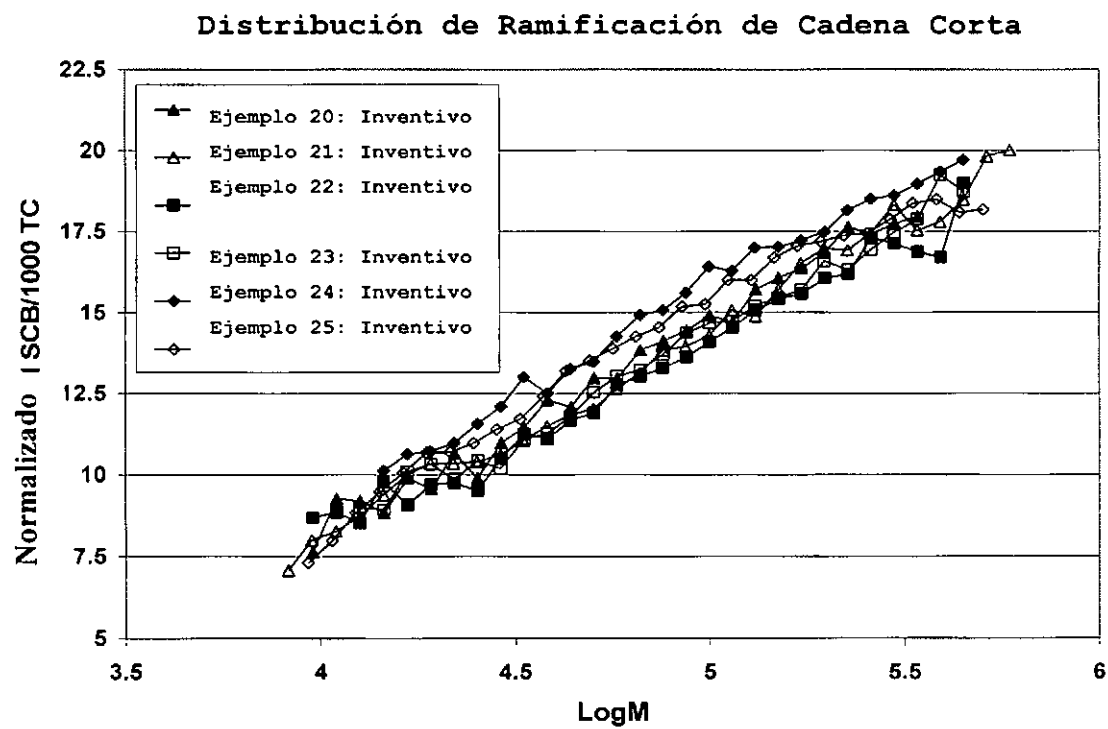
157

FIG. 8



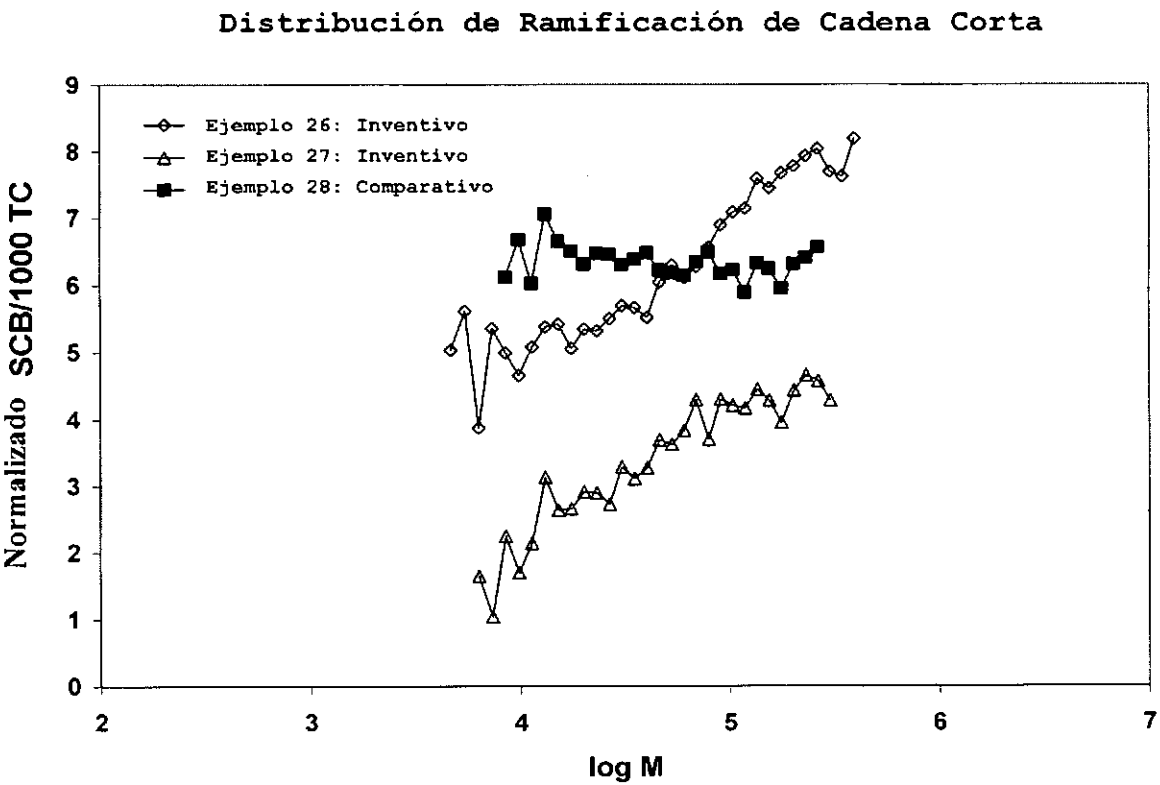
158

FIG. 9



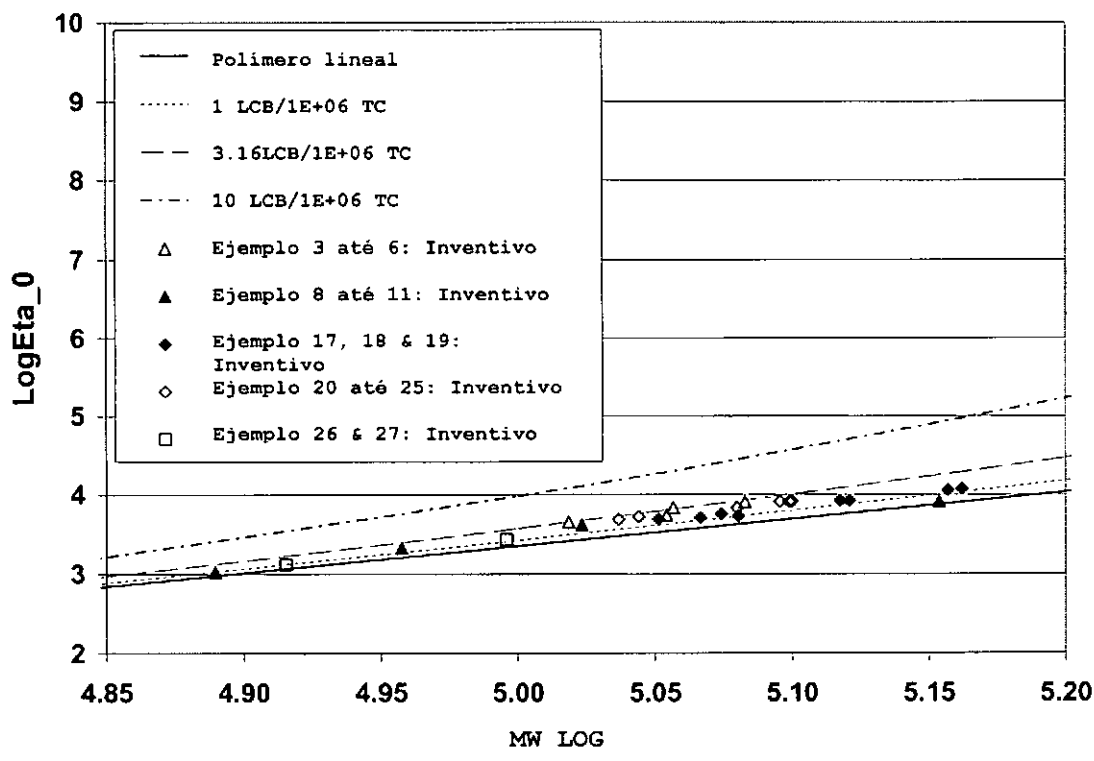
159

FIG. 10



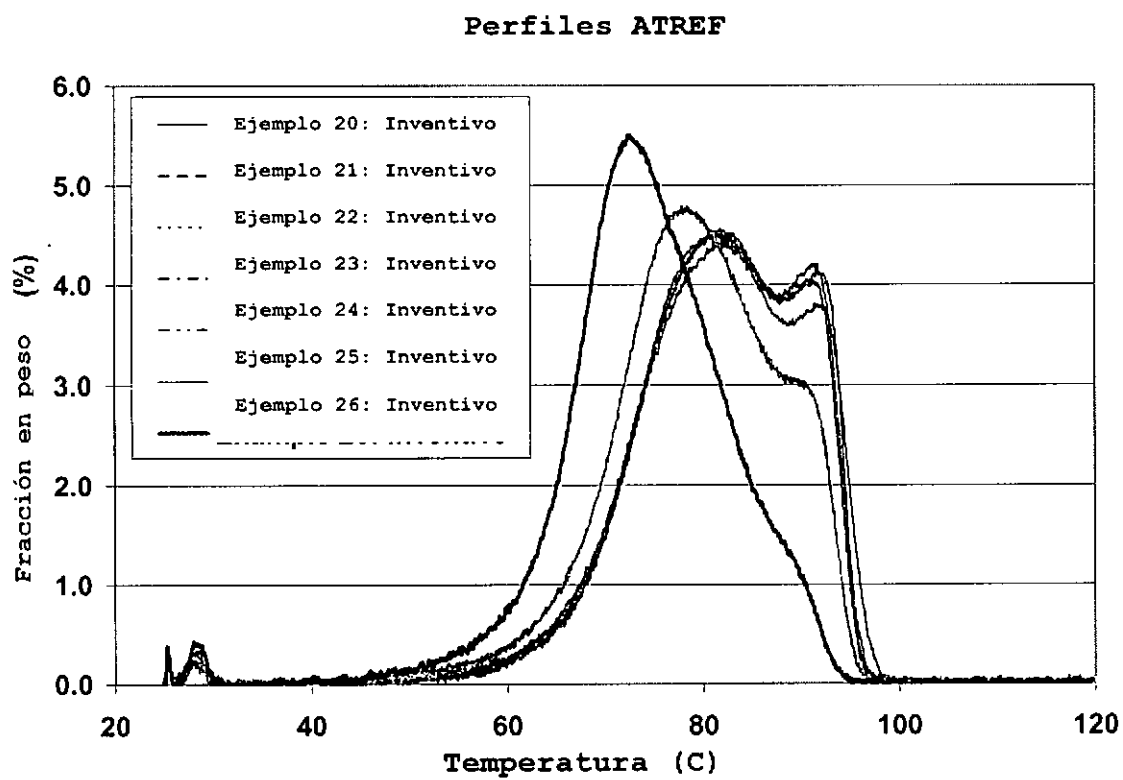
160

FIG. 11



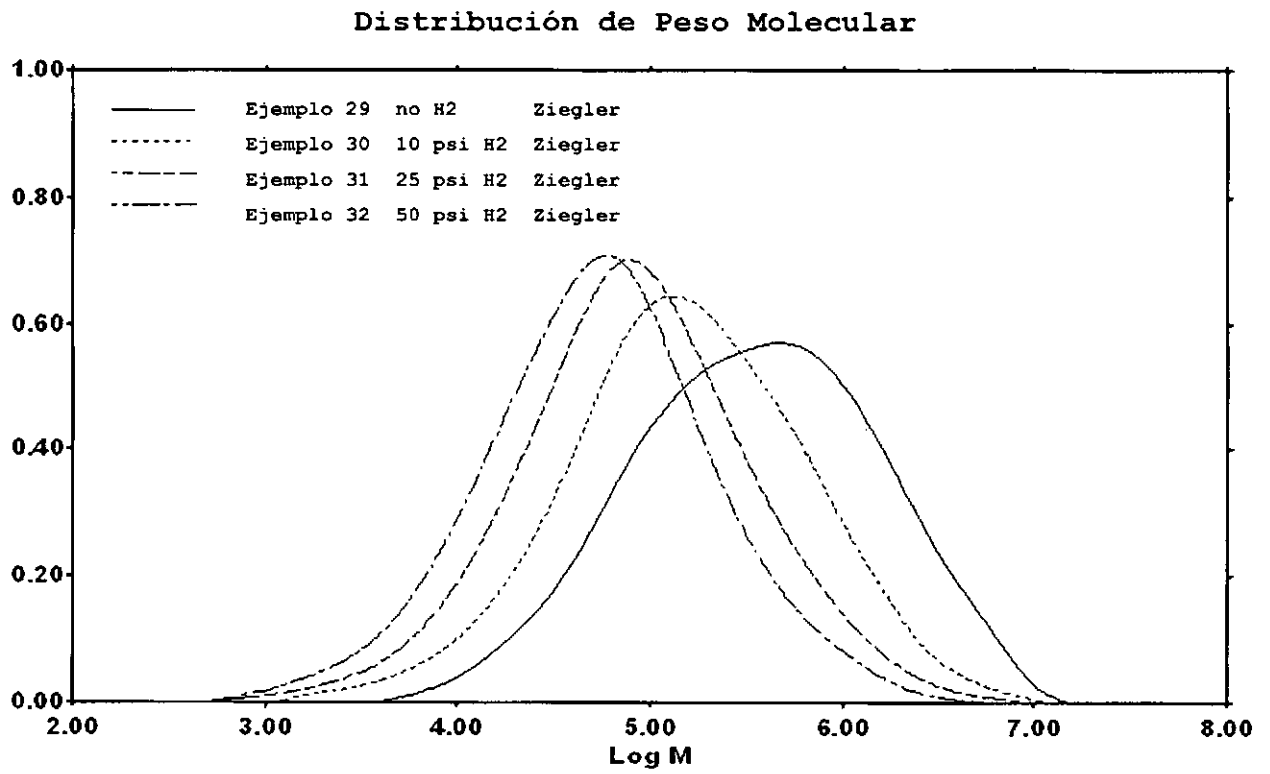
161

FIG. 12



162

FIG 13



163



(51) International Patent Classification:
C08F 10/02 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

ING, David C. [US/US]; 1208 SE Melmart Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2009/006564

(74) Agent: HUSEMAN, Cheryl L.; Chevron Phillips Chemi-
cal Company LP, 10001 Six Pines Drive, The Woodlands,
Texas 77380 (US).

(22) International Filing Date:
16 December 2009 (16.12.2009)

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

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/338,225 18 December 2008 (18.12.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
[US/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas
77380 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): YANG, Qing [CN/
US]; 2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006
(US). MCDANIEL, Max P. [US/US]; 1601 Melmart
Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). MARTIN,
Joel L. [US/US]; 636 SE Kenwood Drive, Bartlesville,
Oklahoma 74006 (US). CRAIN, Tony R. [US/US]; 474
Rd 30, Niotaze, Kansas 67355 (US). MUNINGER, Ran-
dall S [US/US]; 400512 W 1200 Road, Dewey, Okla-
homa 74029 (US). LANIER, Jerry T [US/US]; 1215 Ar-
bor Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). FODOR,
Jeffrey S [US/US]; 108 SE Martin Lane, Bartlesville,
Oklahoma 74006 (US). DESLAURIERS, Paul J
[US/US]; 6831 W 84th Street, N, Owasso, Oklahoma
74005 (US). TSO, Chung Ching [US/US]; 5631 Chest-
nut Hill, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). ROHLF-

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

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BROADER MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION POLYMERS WITH A RE-
VERSE COMONOMER DISTRIBUTION AND LOW LEVELS OF LONG CHAIN BRANCHES

(57) Abstract: The present invention provides a polymerization process which is conducted by contacting an olefin monomer and
at least one olefin comonomer in the presence of hydrogen and a metallocene-based catalyst composition. Polymers produced
from the polymerization process are also provided, and these polymers have a reverse comonomer distribution, low levels of long
chain branches, and a ratio of Mw/Mn from about 3 to about 6.

164

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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

Bogotá D.C.,
2020

P-2889

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY LP

REFERENCIA	Radicación No.	11 075386
	Solicitud internacional	PCT/US2010/006564
	Fecha inicio fase nacional	18/07/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

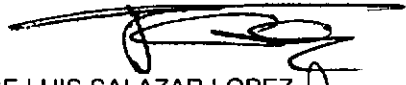
E12055

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones

05 AGO. 2011

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11