

IM
PCT

Industria y Comercio



SUPERINTENDENCIA

10-151506

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

21. EXPEDIENTE Nº _____

54. TÍTULO CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ACTIVIDAD,
PROCESOS PARA PRODUCIR LOS CATALIZADORES, Y USOS DE
LOS MISMOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 27/138

71. SOLICITANTE LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO Mannheim, Alemania.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____

Poder
11-01-2010

**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: LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH. Dirección: Gottlieb Daimler Str. 8, 68165 Mannheim, Alemania. Nacionalidad o Domicilio: Mannheim, Alemania. Lugar de Constitución: Alemania. Teléfono: Fax: E-mail:		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número
3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Cra. 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 T.P. 20824
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: VER HOJA ANEXA Dirección: Nacionalidad o domicilio:		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2009/046945</u> Fecha <u>10 de junio de 2009</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2009/152268 A1</u> Fecha <u>17 de diciembre de 2009</u>			
6 TITULO (54) CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ACTIVIDAD, PROCESOS PARA PRODUCIR LOS CATALIZADORES Y USOS DE LOS MISMOS.			
7 Clasificación Internacional (51) <u>B01J 27/138</u>			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>Estados Unidos de América</u>	(32) Fecha <u>11 de junio de 2008</u>	(31) Número de Solicitud <u>61/060,646</u>
9 Comprobante de pago No. <u>10-101.020 // 10-101.034 // 10-90.371 // 10-101.159 // 10-101.179</u> Fecha <u>29 de noviembre de 2010 // 26 de octubre de 2010</u>			

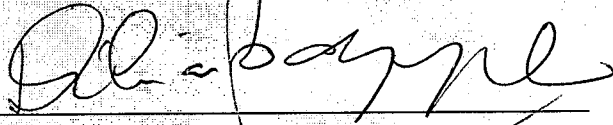
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de 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 deposito 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 " Opinión escrita".

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: 

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **KLENDWORTH, Douglas, D.**
(9499 Gregg Drive, West Chester, Ohio 45069, Estados Unidos de América);
- 2.) **JOHNSON, Kenneth W.**
(7386 Desert Spring Court, West Chester, Ohio 45069, Estados Unidos de América);
- 3.) **WINTER, Andreas**
(An den Brunnengaerten 3, 67271 Neuleiningen, Alemania);
- 4.) **LANGHAUSER, Franz**
(Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg, Alemania);

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506-000000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 116

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 900176087-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 101,020
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

*** CONSIGNACION ***

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE ROBERT	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	333180914	26/11/2010	95,235,000.00

*** CONCEPTO ***

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
	TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RECIBIBLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

3
P-2752

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 101,03
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	CUENTA	No. PASO	FECHA PASO	Vr. PASO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353120914	26/11/2010	85,235,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. PERIÓDICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	49 INSCRIPCION DE LICENCIAS Y DERECH	500,000.00
	TOTAL :	\$ 500,000.00

SON: QUINIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLES :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

10-1752

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 90,371
FECHA : OCTUBRE 26 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MDET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	389368663	25/10/2010	96,705,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	83,000.00
		*** N.CREACION PRORROGA DE TERMINOS D	83,000.00
		TOTAL :	\$ 83,000.00

SON: OCHENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506- -00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 101,159
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	042754387	353180914	26/11/2010	85,235,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21 CERTIFICACIONES
			13,000.00
		TOTAL :	\$ 13,000.00

SON: TRECE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

6

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176029-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 101,179
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151506-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	042754387	353180914	26/11/2010	25,235,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2,000.00
		TOTAL :	\$ 2,000.00

SON: DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

RESUMEN

Se describen catalizadores Ziegler-Natta mejorados y métodos para elaborar el catalizador mejorado. El catalizador Ziegler-Natta se forma utilizando un soporte de $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ esférico, donde R es una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono y donde ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes y donde x tiene un rango de aproximadamente 1.5 a 6.0, preferiblemente aproximadamente 2.5 a 4, más preferiblemente aproximadamente 2.9 a 3.4, y aún más preferiblemente 2.95 a 3.35. El catalizador Ziegler-Natta incluye un metal de transición del Grupo 4 a 8 y un donante interno. El catalizador tiene actividad mejorada en las reacciones de polimerización de olefina así como también buena estereoregularidad y sensibilidad del hidrógeno.

CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ACTIVIDAD, PROCESOS PARA
PRODUCIR LOS CATALIZADORES y USOS DE LOS MISMOS

Descripción:

5

Reivindicación de Prioridad

10

[0001] La presente solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Provisional Estadounidense No. de serie 61/060,646 presentada en junio 11, 2008, cuyos contenidos completos se incorporan aquí como referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

15

[0002] La presente invención se relaciona, en un aspecto, con un catalizador Ziegler-Natta mejorado. En particular, la invención se relaciona con el uso de tal catalizador en la polimerización de olefinas a poliolefinas, y particularmente con un método mejorado para hacer un catalizador Ziegler-Natta.

20

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

25

[0003] Los catalizadores Ziegler-Natta se componen generalmente de un material de soporte de catalizador, un componente de metal de transición y uno o más ligandos que satisfacen la valencia del metal. El componente de metal de

A

transición es típicamente un metal de transición del Grupo 4 a 8, con titanio, zirconio, cromo o vanadio que se utilizan comúnmente. El metal de transición se proporciona a menudo como un haluro de metal, tal como TiCl_4 . Se utilizan catalizadores Ziegler-Natta para promover efectivamente el alto rendimiento de la polimerización de olefinas. En la polimerización de olefinas, se utiliza el catalizador en combinación con un cocatalizador de organoaluminio.

[0004] Cuando se utiliza para catalizar la polimerización de propileno, se puede utilizar un tercer componente en el catalizador. El tercer componente es un donante de electrón utilizado para controlar la estereoregularidad del polímero. Este se puede incorporar en el catalizador durante su síntesis (un donante interno), o se puede agregar al reactor de polimerización durante la reacción de polimerización (un donante externo). En algunas reacciones, se pueden utilizar un donante interno y un donante externo. Los ésteres aromáticos, diéteres, succinatos, alcoxisilanos y aminas obstaculizadas son ejemplos de compuestos que se pueden utilizar en la formación de polipropileno.

[0005] Un material de soporte conocido y utilizado en algunos catalizadores Ziegler-Natta es MgCl_2 . el material MgCl_2 algunas veces se compleja con etanol (EtOH). El EtOH reacciona con el haluro del metal de transición, tal como TiCl_4 , en la preparación del catalizador.

[0006] Los métodos para producir complejos de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$, donde x es el número promedio de moléculas de EtOH en el material de soporte, se describen en varias patentes. Por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 5,468,698 otorgada a Koskinen describe métodos para preparar un material de soporte de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$. Un complejo de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ fundido ($x=3.3$ a 5.5) se rocía en una cámara caliente para formar un material de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ particulado en el que $x=2.0$ a 3.2 . Koskinen no describe la composición de ningún catalizador particular hecha utilizando el material de soporte.

[0007] También se describen catalizadores que utilizan soportes de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$. Por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 4,829,034 otorgada a Iiskolan describe un catalizador Ziegler-Natta, y un método para elaborar el catalizador, utilizando un soporte de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ en el que x es aproximadamente 3. En Iiskolan, el material de soporte primero se pone en contacto con un donante interno, tal como D-i-BP. El complejo D-i-BP de soporte luego se combina con TiCl_4 para formar el catalizador.

[0008] La Patente Estadounidense No. 6,020,279 otorgada a Uwai describe un método para elaborar un catalizador Ziegler-Natta al producir un soporte de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ en el que $x=1.5$ a 2.1 y el soporte tiene un diámetro de partícula promedio de $91 \mu\text{m}$. El soporte se combina con un haluro de titanio, tal

como TiCl_4 , y un donante de electrón durante 10 minutos a 10 horas a 120°C . a 135°C . en la presencia de un disolvente alifático.

5 [0009] Aunque se ha desarrollado una variedad de catalizadores Ziegler-Natta, debido a la importancia de las polimerizaciones de olefina subsiste una necesidad de desarrollar catalizadores que tengan actividad mejorada. Mejorar la actividad del catalizador lleva a mayores
10 rendimientos de producto y reduce la cantidad del catalizador requerido para la reacción de polimerización de olefina que reduce el costo del catalizador y la cantidad de impurezas de catalizador en el polímero (contenido de ceniza reducido) resultando en polímeros con un mejor perfil de desempeño.

15

[0010] Independientemente del método utilizado para producir el soporte de MgCl_2 , o aún si tal un soporte se utiliza en un catalizador Ziegler-Natta producido típicamente, solo el único método para combinar los tres
20 componentes esenciales del catalizador Ziegler-Natta como se enseña en esta invención producirán inusualmente alta actividad, respuesta de hidrógeno y actividad estereo-reguladora que se encuentra en la presente invención.

25 RESUMEN DE LA INVENCION

12

[0011] La presente invención se dirige a un catalizador Ziegler-Natta mejorado que se forma utilizando un procedimiento mejorado combinado con un soporte $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ esférico, donde R es una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono y donde ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente donde el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono; y donde x tiene un rango de aproximadamente 1.5 a 6.0, preferiblemente aproximadamente 2.5 a 4, más preferiblemente aproximadamente 2.9 a 3.4, y aún más preferiblemente 2.95 a 3.35.

[0012] El catalizador incluye un metal de transición del Grupo 4 a 8, tal como Ti, y un donante interno como ésteres aromáticos, diéteres, succinatos, o aminas obstaculizadas, preferiblemente dialquiltalatos similares a diisobutilftalato (D-i-BP) o di-n-butilftalato (D-n-BP). El catalizador de la presente invención tiene actividad mejorada en reacciones de polimerización de olefina así como también buena estereoregularidad y sensibilidad del hidrógeno.

[0013] La presente invención también se dirige a métodos para elaborar el catalizador Ziegler-Natta mejorado. Generalmente, el $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ esférico ($x=3.0-3.3$) se trata con

13

un haluro de metal de transición, tal como TiCl_4 , a una baja temperatura (-10°C. a $+10^\circ \text{C.}$). El producto de reacción se calienta a aproximadamente 50°C. y se coloca en contacto con el donante interno. El precatalizador resultante se calienta a aproximadamente 105°C. y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de tiempo, preferiblemente aproximadamente 1 a 2 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el catalizador sólido se extrae con una mezcla de disolvente orgánico/ TiCl_4 a temperatura elevada. el catalizador se lava con un disolvente, tal como heptano, y se seca al vacío.

[0014] Se puede utilizar el catalizador mejorado de la invención para producir polipropileno u otras olefinas polimerizadas. Los catalizadores de la invención exhiben actividad mejorada, aunque producen polímeros que tiene buena estéreo-especificidad y morfología.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] La Figura 1 es un diagrama del equipo utilizado para preparar los catalizadores de muestra de la presente invención a través de la etapa de pre-catalizador.

[0016] La Figura 2 es un diagrama del equipo utilizado para extraer el catalizador activado de la preparación del pre-catalizador.

14

[0017] La Figura 3 muestra micrografías de los soportes $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$, La Figura 4 muestra micrografías de los catalizadores de la invención y la Figura 5 muestra micrografías de los polímeros posteriores, respectivamente. Estas micrografías muestran la esfericidad típica de los catalizadores y polímeros producidos por el proceso de esta invención a menos que se anote de otra forma en la tabla de resultados.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0018] La presente invención se dirige a un catalizador Ziegler-Natta mejorado que se forma utilizando un procedimiento mejorado combinado con un soporte $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ esférico, donde R es una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono y donde ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente donde el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono; y donde x tiene un rango de aproximadamente 1.5 a 6.0, preferiblemente aproximadamente 2.5 a 4, más preferiblemente aproximadamente 2.9 a 3.4, y aún más preferiblemente 2.95 a 3.35.

25

15

[0019] Este material de soporte se denomina aquí como el "soporte MgCl_2 esférico." El soporte MgCl_2 esférico puede tener cualquier tamaño de partícula deseado. En las realizaciones preferidas, el soporte MgCl_2 esférico tiene un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de entre aproximadamente 10 micrones a 200 micrones, preferiblemente 20 micrones y 150 micrones, y más preferiblemente entre 30 micrones a 120 micrones, y aún más preferiblemente entre 40 micrones a 90 micrones. El soporte MgCl_2 esférico se puede producir de acuerdo con la Patente Estadounidense No. 4,829,034 otorgada a Iiskolan y Koskinen] o Patente Estadounidense No. 5,905,050 otorgada a Koshinen mediante enfriado con rociado de un aducto de MgCl_2 -alcohol fundido. Las características físicas de los tres soportes sólidos preferidos se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Diámetro (micrones)	Mg % en peso	EtOH % en peso	Agua % en peso	Malvern (micrones)			EtOH/ MgCl_2
				D10	D50	D90	
40	9.9	57.6	0.3	27	42	57	3.1
60	9.8	58.8	0.2	47	66	88	3.1
90	9.7	59.4	0.3	67	97	134	3.2

[0020] El catalizador Ziegler-Natta de la presente invención incluye un metal de transición del Grupo 4 a 8, preferiblemente un metal de transición del Grupo 4 a 6. En las realizaciones preferidas, el catalizador incorpora Ti,

Zr, V o Cr, y más preferiblemente Ti. El metal de transición se proporciona típicamente en una forma halogenada, tal como un cloruro, bromuro o yoduro. Se prefiere particularmente cloruro de titanio.

5

[0021] El catalizador Ziegler-Natta de la presente invención se elabora al poner en contacto el soporte MgCl_2 esférico con el componente de metal de transición en un reactor a una baja temperatura, preferiblemente $+10^\circ \text{C}$. o menos, con agitación. Se puede cargar el reactor con el soporte MgCl_2 esférico y el componente de metal de transición en cualquier orden, es decir se puede agregar primero el soporte MgCl_2 esférico y luego se puede agregar el componente de metal de transición, o viceversa pero se prefiere la adición del soporte MgCl_2 esférico al componente de metal de transición. Se puede diluir el componente de metal de transición con un disolvente orgánico alifático o aromático, preferiblemente un hidrocarburo alifático más preferiblemente un hidrocarburo alifático lineal similar heptano o una mezcla de hidrocarburos ramificados similares a Isopar-H. El soporte MgCl_2 esférico se agrega al reactor durante un periodo de tiempo, preferiblemente entre aproximadamente 4 minutos a aproximadamente 300 minutos. La relación molar del Mg del soporte MgCl_2 esférico al metal de transición está entre 1:100 y 1:5, preferiblemente entre 1:50 y 1:8 y más preferiblemente entre 1:25 y 1:9.

17

[0022] El producto de reacción del soporte MgCl_2 esférico y el componente de metal de transición se calienta lentamente a una temperatura predeterminada de entre aproximadamente 30°C . y 100°C . En una realización preferida, el reactor se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 40°C . y 90°C . durante un periodo de aproximadamente 2 horas. Se agrega un donante de electrón al reactor cuando se alcanza la temperatura predeterminada. Este precatalizador luego se calienta adicionalmente a una temperatura de por lo menos 80°C ., preferiblemente entre 100°C . y 125°C ., más preferiblemente entre 100°C . y 110°C . y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de tiempo predeterminado, preferiblemente entre aproximadamente 10 minutos y dos horas. La mezcla resultante luego se enfría a temperatura ambiente y se filtra para remover el componente sólido. El componente sólido se extrae a temperaturas elevadas utilizando una mezcla de un disolvente orgánico y el metal de transición. Se prefiere aplicar el método de extracción Soxhlet. El disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático, preferiblemente un hidrocarburo aromático y más preferiblemente etilbenceno que tiene el mismo punto de ebullición de 136°C . ese TiCl_4 que garantiza una relación constante entre TiCl_4 y el disolvente orgánico en la fase de gas y en la zona de extracción.

[0023] En una realización de la actual invención, el procedimiento para elaborar el catalizador Ziegler-Natta es:

18

[0024] a) Hacer reaccionar el $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ con TiCl_4 puro a -30°C . a $+40^\circ \text{C}$., más preferiblemente a -20°C a $+20^\circ \text{C}$, aún más preferiblemente entre -10°C y $+10^\circ \text{C}$ mediante adición
5 lenta del TiCl_4 a la suspensión de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ / disolvente orgánico mientras que se proporciona agitación constante.

[0025] b) Incrementar la temperatura de la mezcla de reacción anterior entre aproximadamente 30°C . y 100°C .,
10 preferiblemente entre aproximadamente 40°C . y 90°C ., seguido mediante adición de un donante de electrón interno y se continúa calentando la mezcla a por lo menos 80°C . durante aproximadamente 1 a 2 horas.

15 [0026] c) Filtrar la mezcla de reacción a temperatura ambiente para obtener el precatalizador sólido.

[0027] d) Extraer el precatalizador utilizando el método de extracción Soxhlet que emplea TiCl_4 y etilbenceno (a una
20 relación de volumen de aproximadamente 30:70, preferiblemente 20:80, más preferiblemente 10:90) durante 1 a 5 horas, preferiblemente 1 a 4 horas, más preferiblemente 1 a 3 horas a una temperatura de por lo menos 100°C ., preferiblemente 100 a 135°C . más preferiblemente 120 a 130°C .

25 [0028] e) enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20°C .), lavar varias veces con un hidrocarburo como

19

pentano, hexano o heptano, y luego secar bajo vacío y/o temperatura elevada de 30 a 100° C., preferiblemente 40 a 90° C., más preferiblemente 50 a 80° C.

5 [0029] En una segunda realización de la invención, el método comprende:

[0030] a) preparar una porción enfriada de TiCl_4 puro o del TiCl_4 diluido con un hidrocarburo no aromático.

10

[0031] b) hacer reaccionar el TiCl_4 puro o diluido a -30° C. a +40° C., más preferiblemente a -20° C. a +20° C., más preferiblemente entre -10° C. y +10° C. mediante adición lenta de las partículas preformadas, esféricas de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ mientras que se proporciona agitación constante.

15

[0032] c) incrementar la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 30 a 100° C., preferiblemente a aproximadamente 40 a 90° C., seguido por adición de un donante de electrón interno y se continúa el calentamiento la mezcla a por lo menos 80° C.

20

[0033] d) filtrar la mezcla de reacción a temperatura ambiente

25

[0034] e) Extraer el precatalizador utilizando el método de extracción Soxhlet que emplea TiCl_4 y etilbenceno (a una

20

relación de volumen de aproximadamente 30:70, preferiblemente 20:80, más preferiblemente 10:90) durante 1 a 5 horas, preferiblemente 1 a 4 horas, más preferiblemente 1 a 3 horas a una temperatura de por lo menos 100° C., preferiblemente 100 a 135° C. más preferiblemente 120 a 130° C.

[0035] f) Enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20° C.), lavar varias veces con un hidrocarburo, como pentano, hexano o heptano, y luego secar bajo vacío y/o temperatura elevada de 30 a 100° C., preferiblemente 40 a 90° C., más preferiblemente 50 a 80° C.

[0036] El método de extracción Soxhlet se conoce bien generalmente en la técnica. En este caso los Inventores toman el precatalizador y lo colocan sobre una frita de vidrio porosa. Esta se carga en la cámara principal del extractor Soxhlet. El extractor Soxhlet se coloca en un matraz que contiene el disolvente de extracción, en este caso el TiCl_4 y etilbenceno. El Soxhlet luego se equipa con un condensador. El disolvente se calienta a reflujo. El vapor del disolvente viaja hasta un brazo de destilación, e inunda la carcasa de la cámara de la frita del sólido. El condensador asegura que cualquier vapor de disolvente se enfría y gotea en la cámara enchaquetada de vidrio que contiene el material sólido que se mantiene a aproximadamente 100° C. a 135° C., más preferiblemente 120 a 130° C. La cámara que contiene el precatalizador se llena lentamente con disolvente caliente.

21

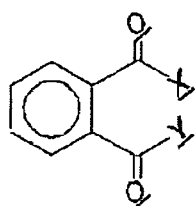
Cualesquier contaminantes en el precatalizador luego se disolverán en el disolvente caliente y luego gotean en la cámara de calentamiento, dejando tras de sí el catalizador. Otros métodos menos preferidos para extraer los contaminantes del precatalizador incluyen, pero no se limitan a etapas de lavado con una mezcla de un disolvente orgánico y TiCl_4 a una temperatura de por lo menos 100°C ., preferiblemente 100 a 135°C ., más preferiblemente 120 a 130°C . El disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático, preferiblemente un hidrocarburo aromático y más preferiblemente etilbenceno. Mientras que esta especificación solo habla del método de extracción Soxhlet, los inventores notan que la presente invención es válida con cualquier método de extracción que utilice un disolvente orgánico y un metal de transición en solución.

[0037] El soporte $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ esférico se define mejor, cuando R es uno o más de los siguiente (dado que las moles totales se agregan hasta "x"): una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono y donde ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente donde el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono como propanol, butanol, hexanol, heptanol o octanol, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono como butanol, hexanol, heptanol o octanol; y donde x tiene un

22

rango de aproximadamente 1.5 a 6.0, preferiblemente aproximadamente 2.5 a 4, más preferiblemente aproximadamente 2.9 a 3.4, y aún más preferiblemente 2.95 a 3.35. Si ROH es una mezcla de etanol y un alcohol mayor, la relación molar del etanol: alcohol mayor es por lo menos 80:20, preferiblemente 90:10, más preferiblemente 95:5.

[0038] Los donantes de electrón internos referenciados en el procedimiento son típicamente una base de Lewis. Los donantes de electrón adecuados incluyen diésteres, diéteres y succinatos. Los compuestos de donante interno preferidos incluyen derivados de ácido carboxílico y en particular derivados de ácido ftálico que tienen la fórmula general:



en donde X y Y cada uno representa un átomo de cloro o bromo o un grupo alcoxi C1-C10 o X y Y tomados juntos representan un átomo de oxígeno que forma una función anhídrido. Particularmente los compuestos de donante de electrón interno preferidos son ésteres ftálicos de la fórmula (I) en donde X y Y son cada uno un grupo alcoxi C1-C8, tal como un grupo metoxi, etoxi, n-propiloxi, isopropiloxi, n-butiloxi, secuencia -butiloxi, o terc-butiloxi. Ejemplos de ésteres ftálicos preferidos incluyen ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de di-n-hexilo,

ftalato de (n-propil) (n-heptilo), ftalato de (i-propil) (n-heptilo), ftalato de di-n- heptilo, ftalato de di-n- octilo, ftalato de di- nonilo, ftalato de di-1-nonilo o ftalato de di-2- etilhexilo.

5

[0039] Ejemplos adicionales de los compuestos de donante de electrón interno preferidos incluyen diésteres de ácido cicloalcano 1,2-di carboxílicos de 3- o 4-miembros, opcionalmente sustituido, así como también monoésteres de ácidos benzofenona 2- carboxílico sustituidos o ácidos benzofenona 3- carboxílicos sustituidos. Se utilizan como compuestos hidroxí en la reacción de esterificación para la síntesis de estos ésteres alcoholes usuales tales como cicloalcanoles C1-C15 o C5-C7, cuyos alcoholes opcionalmente se pueden sustituir con uno o más grupos alquilo C1-C8, así como también fenoles C1-C10.

15

20

[0040] Un grupo adicional de compuestos de donante interno adecuados son los diéteres (alquilo C1-C10)-1,3- propano no sustituidos y sustituidos y derivados del grupo de succinatos.

25

[0041] Preferiblemente, el donante de electrón es un diéster, tal como di-isobutilftalato (D-i-BP), di-n-butilftalato (D-n-BP), ftalato de (n-propil) (n-heptil), ftalato de (isopropil) (n-heptilo), di-isooctilftalato, di-2-etil, hexilftalato, y di-isononilftalato.

24

[0042] También, se pueden utilizar las mezclas de dos o más compuestos de donante de electrón interno en la preparación del componente catalítico sólido de la invención.

5

[0043] Cuando se en la preparación del componente sólido particulado, el compuesto donante de electrón interno en general se utiliza en una cantidad de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2 mol, preferiblemente de aproximadamente 0.04 a aproximadamente 0.6 mol, más preferiblemente de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.2 mole por cada mol del compuesto de haluro de magnesio.

10

EL SISTEMA DE CATALIZADOR:

15

[0044] Los sistemas de catalizadores de la invención en adición al componente catalítico sólido comprenden adicionalmente por lo menos un compuesto de aluminio como co-catalizador. en adición a los compuesto(s) el sistema de catalizador de la invención preferiblemente comprende por lo menos un compuesto de donante de electrón externo.

20

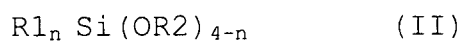
[0045] Ejemplos de compuestos de aluminio adecuados incluyen trialquilos de aluminio y derivados de los mismos en donde un grupo alquilo se sustituye por un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, por ejemplo átomo de cloro o bromo. Los grupos alquilo pueden ser los mismos o diferentes. Los grupos

25

25

alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados. Los compuestos de trialquilaluminio son aquellos en donde los grupos alquilo cada uno tienen 1 a 8 átomos de carbono, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio o metildietilaluminio.

[0046] Ejemplos de compuesto de donante de electrón externos que se pueden utilizar en el sistema de catalizador de la invención incluyen ácidos carboxílicos mono- y polifuncionales, anhídridos carboxílicos y ésteres carboxílicos, y cetonas, éteres, alcoholes, lactonas así como también compuestos de fósforo y silicio orgánicos. También, se puede utilizar una mezcla de dos o más compuestos de donante de electrón externos. El compuesto de donante de electrón externo y el compuesto donante de electrón interno utilizado en la preparación del componente de catalizador sólido a) pueden ser los mismos o diferentes. Los compuestos de donante de electrón externos son compuestos de organosilicios de fórmula general (II)



en donde cada uno de los R1's, que pueden ser los mismos o diferentes, representa un grupo alquilo C1-C20, un grupo alquilo cíclico de 5- a 7 miembros opcionalmente sustituido con alquilo C1-C10, un grupo arilo C6-C18 o un grupo arilo

26

C6-C18 - alquilo C1-C10, un R2 puede ser el mismo o diferente y es un grupo alquilo C1-C20 y n es el entero 1, 2 o 3.

[0047] Los compuestos preferidos de la fórmula (II) son
5 diisopropildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano,
diisobutildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano,
ciclohexilmetildimetoxisilano, diciclohexildimetoxisilano,
isopropil-terc- butilidimetoxisilano, isopropil-sec.-
butilidimetoxisilano, y isobutil-sec.-butilidimetoxisilano.

10

Preparación del Sistema de Catalizador

[0048] Para preparar el sistema de catalizador de la
invención se pueden colocar el compuesto como co- catalizador
15 y el compuesto de donante de electrón externo en contacto con
el componente catalítico sólido de forma separada en
cualquier orden o se mezclan juntos, normalmente a una
temperatura en el rango de aproximadamente 0° C. a 200° C.,
preferiblemente de aproximadamente 20° C. a aproximadamente
20 90° C. y una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente
100 bar, en particular de aproximadamente 1 a aproximadamente
40 bar.

[0049] Preferiblemente, el cocatalizador del compuesto de
25 aluminio se agrega en tal una cantidad que la relación
atómica del compuesto de aluminio al metal de transición del
componente catalítico sólido es de aproximadamente 10:1 a

27

aproximadamente 800:1, en particular de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 200:1.

[0050] Los sistemas de catalizadores de la invención se pueden utilizar de forma ventajosa en la polimerización de alqu-1-enos. Suitable alqu-1-enos incluyen alquenos C2-C10 lineales o ramificados, en particular alqu-1-enos C2-C10 lineales tales como etileno, propileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno non-1-eno, dec-1-eno o 4-metilpent-1-eno. También se pueden polimerizar mezclas de estos alqu-1-enos.

[0051] Los sistemas de catalizadores de la invención que comprenden los componentes catalíticos sólidos y como co-catalizador un compuesto de aluminio o un compuesto de aluminio y un compuesto de donante de electrón externo son sistemas catalíticos excelentes para uso en la producción de polímeros de propileno, los homopolímeros de propileno así como también los copolímeros de propileno y uno o más alqu-1-enos adicionales tienen hasta 10 átomos de carbono. El término copolímeros como se utiliza aquí también se refiere a copolímeros en donde se incorpora aleatoriamente el alqu-1-eno adicional que tiene hasta 10 átomos de carbono. En estos copolímeros en general el contenido de co-monómero es menor de aproximadamente 15% en peso. Los copolímeros también pueden estar en la forma de los denominados copolímeros de bloque o impacto, que en general comprenden por lo menos una

78

matriz de un homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de propileno que contiene menos de 15% en peso de un alqu-1-eno adicional que tiene hasta 10 átomos de carbono y una fase suave de un copolímero de propileno (fase de caucho) que contiene 15% a 80% en peso de los alqu-1-enos adicionales que tienen hasta 10 átomos de carbono. También, se contemplan mezclas de comonómeros, que resultan en, por ejemplo, tercpolímeros de propileno.

10 Polimerización

[0052] La producción de los polímeros de propileno se puede llevara cabo en cualquier reactor común adecuado para la polimerización de alqu-1-enos, ya sea en forma de tanda o, preferiblemente, continuamente, es decir, en solución, como polimerización de suspensión que incluye la polimerización a granel en monómero o como polimerización de fase de gas. Ejemplos de reactores adecuados incluyen reactores de agitación operados continuamente, reactores de bucle, reactores de lecho fluido, o reactores de lecho de polvo agitado horizontal o verticalmente. Se entenderá que se puede llevar a cabo la polimerización en una serie de reactores acoplados consecutivamente. El tiempo de reacción depende de las condiciones de reacción escogidas. En general, el tiempo de reacción es de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 20 horas, usualmente de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 horas más preferiblemente entre 0.5 y 2 horas.

29

[0053] En general se lleva a cabo la polimerización a una temperatura en el rango de aproximadamente 20° C. a aproximadamente 150° C., preferiblemente de aproximadamente 50° C. a aproximadamente 120° C., y más preferiblemente de aproximadamente 60° C. a aproximadamente 95° C., y una presión en el rango de aproximadamente 1 a 100 bar, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 bar, y más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 bar.

[0054] El peso molecular de los polímeros resultantes se puede controlar y ajustar sobre un amplio rango al agregar agentes de terminación o transferencia de cadena de polímero como se utiliza comúnmente en la técnica de polimerización, tal como hidrógeno. En adición un disolvente inerte, tal como tolueno o hexano, o un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, y pequeñas cantidades de un polímero en polvo, por ejemplo, se puede agregar polvo de polipropileno.

[0055] Los pesos moleculares promedio (ponderado) de los polímeros de propileno producidos al utilizar el sistema de catalizador de la invención en general están en el rango de aproximadamente 10,000 a 2,000,000 g/mol y los índices de fluidez están en el rango de aproximadamente 0.01 a 2000 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a 100 g/10 min. El índice de fluidez corresponde a la cantidad que se

30

presiona dentro de 10 minutos de un instrumento de prueba de acuerdo con ISO 1133 a una temperatura de 230° C. y bajo una carga de 2.16 kg. Ciertas aplicaciones pueden requerir diferentes pesos moleculares que se mencionaron anteriormente y se contemplan por estar incluidos dentro del alcance de la invención.

[0056] Los sistemas de catalizadores de la invención son capaces de polimerizar los alqu-1-enos que producen los polímeros que tienen una buena morfología y una alta densidad de masa cuando se compara con los sistemas catalíticos de la técnica anterior. En adición los sistemas de catalizadores de la invención muestran un incremento dramático de productividad.

[0057] Debido a sus buenas propiedades mecánicas se pueden utilizar de forma ventajosa los polímeros obtenibles al utilizar el sistema de catalizador que comprenden los componentes catalíticos sólidos de la invención, y en particular los homopolímeros de propileno o los copolímeros de propileno con uno o más alqu-1-enos adicionales que tienen hasta 10 átomos de C, para la producción de películas, fibras o molduras y en particular para la producción de películas.

[0058] Los componentes catalíticos sólidos, sistemas catalíticos y polímeros obtenidos en los ejemplos adelante se caracterizan al llevar a cabo los siguientes ensayos.

31

Sección Experimental:Síntesis de Catalizador

5 [0059] Se producen varias muestras de catalizadores de la presente invención y se prueban para demostrar la actividad mejorada y para determinar las características físicas de las realizaciones de ejemplo del catalizador. La siguiente descripción de las realizaciones de ejemplo no están
10 destinadas a limitar el alcance de la invención en cualquier forma.

[0060] La Figura 1 muestra el equipo utilizado para producir el precatalizador. El recipiente del reactor (10)
15 incluye una cámara de reacción (12) y una chaqueta (14). La chaqueta incluye un puerto de entrada (16) y un puerto de salida (18). Para mantener la temperatura seleccionada en la cámara de reacción, se bombea el fluido a la temperatura deseada en la chaqueta a través del puerto de entrada, que
20 fluye alrededor de la cámara de reacción, y sale a través del puerto de salida. Un motor (20) conduce a un agitador (22) dentro de la cámara de reacción (12). Un condensador de reflujo (24) se proporciona con una fuente de purga de nitrógeno (26). Se proporciona un puerto de descarga (28)
25 para remover el producto de reacción de la cámara de reacción. Se proporciona un puerto de adición (30) con una

32

tapa (32) para permitir que se agreguen los componentes a la cámara de reacción.

[0061] Lo siguiente describe el procedimiento general
5 utilizado para producir los catalizadores descritos adelante.
Se varían uno o más parámetros para cada preparación del
catalizador como se describe adelante. El procedimiento
descrito se utiliza para crear las muestras de ejemplo del
catalizador de la presente invención, y no está destinado a
10 limitar el alcance de la invención. Se elaboran los
catalizadores utilizando el soporte de cuarenta micrones, el
soporte de sesenta micrones y el soporte de noventa micrones
de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ (ver columna 2 de la Tabla 2 para el soporte
particular utilizado en una serie particular). A menos que se
15 anote de otra forma el x de " $x\text{EtOH}$ " para los 90 micrones es
3.2 y para los 60 y 40 micrones es 3.1 (ver Tabla 1). Los
soportes esféricos se obtienen a partir de un proveedor
comercial pero también se pueden hacer como se detalla en la
sección antecedente de la invención.

20 [0062] Para cada preparación de catalizador el soporte
 MgCl_2 esférico (se suspende en etilbenceno o isopar-H, como
se anota en la Tabla 2) o, para la realización alternativa,
se carga inicialmente TiCl_4 al reactor de vidrio, enchaquetado
25 (10). La relación molar de Ti/Mg utilizada en cada una de las
series de catalizador se proporciona en la columna 3 de la
Tabla 2. La relación molar de Ti/Mg está preferiblemente

33

entre 1:100 y 1:5, preferiblemente entre 1:50 y 1:8 y más preferiblemente entre 1:25 y 1:9.

[0063] Aunque las cantidades actuales de las cargas
5 iniciales pueden variar ligeramente para cada serie de
preparación de catalizador, en general la carga inicial se
basa en la utilización de aproximadamente 10 g de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$
(equivalente a 4 g de MgCl_2). La relación molar del D-n-BP
(di-n-butil ftalato) o D-i-BP (di-1-butil ftalato) al Mg se
10 encuentra en la Columna 8 de la Tabla 2. La relación molar de
DBP/Mg es preferiblemente 0.05 a 3.0 más preferiblemente 0.1
a 0.2 y aún más preferiblemente entre aproximadamente 0.12 a
aproximadamente 0.15. La temperatura de la chaqueta se reduce
a condiciones de sub-ambiente, que pueden ser de
15 aproximadamente $+10^\circ \text{C.}$, a menos que se anote de otra forma
en la columna 5 de la Tabla 2.

[0064] El $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ y el TiCl_4 luego se combinan. Se
encuentra el orden de la combinación en la Tabla 2, columnas
20 4 y 5. El componente enumerado en la columna 4 es el primer
componente del procedimiento, es decir el componente se
coloca en el reactor de vidrio, enchaquetado. Por razones de
seguridad, no se agrega el TiCl_4 puro al MgCl_2 sólido; en
cambio, el MgCl_2 se suspende en un disolvente inerte, por
25 ejemplo heptano o isopar-H y luego se agrega. El medio de
lechada (cuando se utiliza) también se muestra en la columna
4. El componente en la columna 5 muestra el componente



agregado y la cantidad de tiempo para agregar el componente. Si aparece una temperatura en cualquiera de las columnas, esta es la temperatura de esa solución en el tiempo de adición. La temperatura del 1^{er} componente en el reactor de vidrio, enchaquetado es siempre 0° C. a menos que se anote en la columna 4. La temperatura del segundo componente (el componente agregado) es siempre una temperatura ambiente a menos que se anote de otra forma en la columna 5.

10 [0065] La adición se desarrolla lentamente para permitir que la mezcla reaccione, usualmente durante un periodo de aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 300 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 90 minutos, aún más preferiblemente de 15 aproximadamente 9 minutos a aproximadamente 45 minutos. El tiempo de reacción antes del calentamiento se anota en la columna 5. Por ejemplo, en la serie de catalizador 56 se agrega el TiCl_4 líquido a 22° C. al complejo $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ suspendido en etilbenceno que está a una temperatura de 0° C. 20 durante un periodo de veinte minutos. Como otro ejemplo en la serie de catalizador 58, el $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ se suspende en etilbenceno y se refrigera a 0° C. se agrega durante 10 segundos al TiCl_4 líquido que está a temperatura 0° C.

25 [0066] El segundo componente, es decir TiCl_4 a MgCl_2 o viceversa, luego se agrega bajo una purga de nitrógeno. Después de unos pocos minutos se deja reaccionar el soporte

75

de TiCl_4 y MgCl_2 , el cual se anota como el "tiempo de adición" en la columna 5, la temperatura se incrementa en aproximadamente 1°C . por minuto a 50°C . A 50°C ., se agrega ya sea el di-n-butilftalato (D-n-BP) o di-isobutilftalato (D-1-BP), como se anota en la columna 8. La solución combinada se mantiene a 50°C . durante el tiempo de retención anotado en la columna 7. La temperatura de la chaqueta luego se incrementa a aproximadamente 105°C . y se mantiene así aproximadamente durante cerca de 1 a 2 horas, el tiempo actual se anota en la columna 9.

[0067] Después de 2 horas a 105°C ., los contenidos del reactor se transfieren a un dispositivo de extracción Soxhlet, se filtran mientras aún están calientes y luego se lavan con heptano. Como se muestra en la Figura 2, el extractor Soxhlet se utiliza para activar el catalizador. El dispositivo de extracción incluye un primer recipiente (40) con una cámara principal (42) y una chaqueta (44). La chaqueta incluye un puerto de entrada (46) y un puerto de salida (48). Para mantener la temperatura seleccionada en la cámara principal, se bombea el fluido a la temperatura deseada en la chaqueta al puerto de entrada, que fluye alrededor de la cámara de reacción, y sale a través del puerto de salida. Un motor (50) conduce un agitador (52) dentro de la cámara principal (42). Un condensador de reflujo (54) se proporciona con una fuente de purga de nitrógeno (56). Se proporciona un puerto de descarga (58) para permitir

36

que se remuevan los fluidos de la cámara principal. Se proporciona un puerto de adición (60) con una tapa (62) para permitir que el producto de reacción del precatalizador sea agregado a la cámara de reacción.

5

[0068] Un filtro (72) se proporciona en el fondo de la cámara principal para retener el material precatalizador sólido. Un puerto (64) se proporciona en el fondo de la cámara de reacción (42) el cual suministra una ruta de flujo

10

a un recipiente de extracción (66). Un tapón (68) se proporciona para controlar el flujo de la cámara de reacción al recipiente de extracción. El recipiente de extracción se

15

coloca dentro de una manta de calentamiento (70) que se utiliza para calentar el disolvente (74) en el recipiente de extracción a reflujo. El vapor del disolvente viaja a través de una tubería de destilación (76) en la cámara principal

(42). Cuando el disolvente caliente llena la cámara principal

(42), el puerto (64) se abre para permitir vaciar el

disolvente que contiene el catalizador de nuevo en el

20

recipiente de extracción. Cada uno de los precatalizadores se

extrae con Soxhlet a 125° C. durante 2 horas con una mezcla

en volumen de 90/10 de etilbenceno y TiCl_4 . Después de la

extracción se lava el catalizador con heptano y se seca al

vacío.

25

[0069] Cualesquier cambios del procedimiento anterior se anotan como sigue:

37

[0070] Catalizador 63: El D-n-BP se agrega a 85° C. en lugar de 50° C.

5 [0071] Catalizador 101: Una porción del EtOH se remueve primero del soporte de MgCl_2 al secar en vacío el soporte a 55° C. Una muestra del soporte, es decir 0.5 gramos, se presenta para el análisis de TGA, el cual indica que 2.84 equivalentes de EtOH permanecen en el soporte ($=\text{MgCl}_2 - 2.84$
10 EtOH).

[0072] Catalizador 105: El soporte MgCl_2 se desalcoholiza en la misma forma como el catalizador 101 y se desalcoholiza adicionalmente al incrementar la temperatura del baño de
15 aceite a 70° C. y generando un vacío en la muestra. El contenido de alcohol residual, antes de la reacción con TiCl_4 , se reduce a 2.4 equivalentes ($=\text{MgCl}_2 - 2.4\text{EtOH}$).

[0073] Catalizador 107: El soporte de MgCl_2 se
20 desalcoholiza en la misma forma como el catalizador 105.

[0074] Catalizador 116: En lugar de remover térmicamente el EtOH del catalizador de MgCl_2 , se remueve una porción del EtOH mediante reacción con SiCl_4 . Suponiendo que 1 equivalente
25 de EtOH se remueve de cada equivalente de SiCl_4 , se agrega SiCl_4 suficiente para reducir el contenido de EtOH de 3.1 a 2.6 equivalentes ($=\text{MgCl}_2 - 2.6\text{EtOH}$). Después de la adición del

38

SiCl₄ a 0° C., la mezcla de reacción se calienta lentamente a 50° C. entre 25° C. y 50° C., el medio de reacción se cambia de un sólido suspendido en pozo que aparece como un líquido lechoso, a un sólido agitado que no se suspende. Una muestra se saca para fotomicrografías, que revelan las esferas de soporte de MgCl₂ fusionadas en racimos "similares a uva". Después de enfriar a temperatura ambiente, el líquido se decanta, el sólido se lava con heptano y se resuspende en isopar-H y se enfría a 0° C. antes de la adición de TiCl₄, que también se enfría a 0° C. Después de la adición de TiCl₄ la mezcla de reacción se le permite reposar durante el fin de semana a temperatura ambiente.

[0075] **Catalizador 127**: Se suspende MgCl₂ -3.1EtOH (10.26 g) en isopar-H (200 ml) y se enfría -3° C. Se diluye TiCl₄ (50 ml) con 150 ml de isopar-H y luego se refrigera a ±0° C. con hielo. El TiCl₄ se agrega lentamente durante 44 minutos al MgCl₂. Después de completar la adición del TiCl₄ la temperatura se mantiene constante durante 10 minutos y luego se incrementa lentamente a 50° C. durante 100 minutos. A 50° C. Se agrega lentamente DBP. La solución luego se le permite enfriar a temperatura ambiente y la preparación se suspende durante la noche. Al siguiente día la temperatura se incrementa a 50 C, se mantiene así durante 120 minutos y luego se incrementa a 105° C. y permanece allí durante 90 minutos. El "precatalizador" se transfiere posteriormente al recipiente de activación y se extrae con Soxhlet como se hace

39

usualmente. Los catalizadores se prueban dos veces bajo condiciones de polimerización a granel y producen actividad muy pobre. Parece que se descontinúa la preparación durante la noche después de la adición del DBP ya que es muy perjudicial para el desempeño del catalizador.

[0076] **Catalizador 137**: El procedimiento utilizado para la preparación del catalizador 127 se repite, sin embargo, en lugar de detener la preparación para la noche después de la adición de DBP, la mezcla de reacción se le permite sentarse durante la noche después de la adición de TiCl_4 en condiciones ambiente. Al siguiente día la mezcla de reacción se calienta a 50°C . y se agrega D-n-BP. El resto de la preparación de catalizador es la misma como se describe para el catalizador 127.

[0077] Los catalizadores 20, 103 y 10740 se elaboran utilizando un MgCl_2 -3.1 EtOH de 40 micrones como soporte MgCl_2 esférico

[0078] **Catalizador 20**: El mismo procedimiento empleado con el catalizador 78 (que sigue el procedimiento estándar descrito anteriormente) excepto que el Catalizador 20 utiliza un soporte de MgCl_2 -3.1EtOH de 40 micrones y el Catalizador 78 utiliza un MgCl_2 -3.2EtOH de 90 micrones. El MgCl_2 -3.1EtOH se agrega lentamente para congelar el TiCl_4 . La morfología del catalizador parece ser muy buena, pero la actividad, aunque

40

buena, es ligeramente inferior que la observada con los catalizadores similares hechos en los soportes de 60 y 90 micrones. El catalizador es verde amarillento pálido en color.

5

[0079] **Catalizador 103:** En esta preparación, el objetivo es agregar $\text{MgCl}_2 \times 3.1\text{EtOH}$ /Isopar H de 40 micrones para congelar el TiCl_4 de una forma controlada, y para minimizar la cantidad de Isopar H que se utiliza. Se combinan veinte

10 gramos de $\text{MgCl}_2 - 3.1\text{EtOH}$ de 40-micrones con 23 ml de Isopar H.

La lechada es demasiado espesa, de tal manera se agregan 27 ml adicionales de Isopar H. La lechada luego parece ser aún espesa pero manejable. Se agregan otros 20 gramos de soporte y 50 milímetros más de Isopar H al matraz de 250 ml. Una

15 jeringa equipada con una aguja de calibre 12 se utiliza para transmitir la lechada. Se agregan 200 ml de TiCl_4 al recipiente del precatalizador, el cual luego se enfría a -5°

C. La suspensión de $\text{MgCl}_2 - 3.1\text{EtOH}$ /Isopar H se enfría a $\sim 0^\circ \text{C}$, pero es demasiada espesa para la transferencia á través de

20 una aguja de jeringa, de tal manera se utiliza un tubo plástico de $\frac{1}{8}$ " para transferir en forma de gota la lechada de

$\text{MgCl}_2 - 3.1\text{EtOH}$ /Isopar H en el recipiente precatalizador. Este catalizador exhibe muy buena actividad en condiciones de polimerización a granel (56.1 kg de PP/g-cat. hr.) y de fase

25 de gas (32.2 kg de PP/g-cat. hr.). El catalizador final es amarillo a amarillo pálido en color.

41

[0080] **Catalizador 10740:** Se siguen las mismas relaciones molares utilizadas en el Catalizador 103 para este ejemplo. La diferencia es que el Isopar H se reemplaza con heptano. El reactor de precatalizador se carga con 200 ml de TiCl_4 y 90
5 ml de heptano y luego se enfría -3°C . El heptano se utiliza para reducir la viscosidad del medio de reacción. Se agrega lentamente 40 gramos de $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$ de 40 micrones a la mezcla de TiCl_4 /heptano agitada. Un amperímetro se instala en la tubería para monitorear el consumo corriente en el motor
10 del agitador. La lectura del amperímetro inicial es 0.026. En el momento en que se ha agregado todo el $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$ la temperatura de la mezcla de reacción se ha incrementado 2°C ., de -3°C a -1°C y los amperios del motor debido al espesamiento del medio de reacción se han incrementado de
15 0.026 a 0.034. Cuando se incrementa el punto de la temperatura establecido para la chaqueta del reactor de 5°C . a 0°C ., luego 5°C . y luego 10°C ., los amperios del agitador se incrementan primero a 0.038 y luego a 0.039, y luego cae a 0.029. Este catalizador proporciona aún mayor
20 actividad que el Catalizador 103. El color del catalizador final es amarillo.

42

TABLA 2

Catalizador	Tamaño de soporte (μ)	Relación de $TiCl_4/MgCl_2$	Medio de lechada del 1 ^{er} Componente y Temperatura	2 ^{do} Componente (agregado), Tiempo y Temperatura de Adición	Relación de $TiCl_4/EtOH$	Tiempo de Retención (min)	Relación de DBP/ $MgCl_2$	Retención (min)	Observaciones
56	90	20	$MgCl_2$ Etilbenceno	$TiCl_4$ 20 min	6.2	30	D-n-BP 0.15	80	Bordes no definidos bien
58	90	44	$TiCl_4$	$MgCl_2$ 10 sec	14	30	D-n-BP 0.15	60	
61	90	44	$TiCl_4$	$MgCl_2$ 9 min	14	20	D-n-BP 0.15	60	Algunas partículas de catalizador fracturadas
63	90	44	$TiCl_4$	$MgCl_2$ 7 min	14	20	D-n-BP 0.15	10	Fusionado en racimos similares a uva
65	90	44	$TiCl_4$	$MgCl_2$ 9 min	14	20	D-n-BP 0.12	90	Sin racimos, sin racimo similar a uva, pero unas pocas partículas fracturadas, bordes suaves
67	90	44	$MgCl_2$ Etilbenceno (0° C.)	$TiCl_4$ 10 min (0° C.)	14	20	D-n-BP 0.12	10	Pobre
70	90	44	$MgCl_2$ Isopar-H	$TiCl_4$ 29 min	14	20	D-n-BP 0.12	10	
73	90	44	$MgCl_2$ Isopar-H	$TiCl_4$ 4 min (0° C.)	14	10	D-n-BP 0.12	20	Se mantiene muy buena, forma de partícula esférica
76	90	44	$MgCl_2$	$TiCl_4$	14	25	D-i-BP	90	Se mantiene muy buena,

43

TABLA 2

			Isopar-H	12 min			0.12		forma de partícula esférica
78	90	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 20 min (0° C.)	18	25	D-n-BP 0.12	60	Muy buenas, muy pocas partículas fragmentadas
80	60	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 15 min (0° C.)	18	20	D-n-BP 0.12	90	Casi no es fino, fragmentación ocasional de las partículas esféricas
89	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 13 min (0° C.)	16	17	D-n-BP 0.12	75	Algunas partículas fracturadas, pero son grandes y producen muy pocas partículas PP finas
91	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 12 min (0° C.)	16	20	D-i-BP 0.12	55	
93	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 10 min (+10° C.)	16	30	D-i-BP 0.12	40	Fracturamiento de partícula moderada
95	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 16 min (-10° C.)	16	20	D-i-BP 0.12	75	Menor fracturamiento de partícula en toda la serie
97	60	50	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 30 min (0° C.)	12	20	D-n-BP 0.12	20	Buena forma esférica, pero fracturamiento considerables
101	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 11 min (0° C.)	13	20	D-n-BP 0.12	60	Muy poco fracturamiento
105	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 31 min (0° C.)	18	20	D-n-BP 0.11	60	Ligeramente mejor esfericidad que la serie 101, muy poco fracturamiento

34

TABLA 2

107	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 16 min (0° C.)	28	15	D-i-BP 0.11	90	Muy similar a 105
116	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 15 min (0° C.)	3.6	60	0.12	80	Fracturación moderada de las partículas
127	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 44 min (0° C.)	3.5	20	0.12	90	
137	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 90 min (0° C.)	3.5	20	0.12	90	Muy buena morfología
20	40	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 36 min (0° C.)	15	14	0.12	60	Muy buena morfología
103	40	11	TiCl ₄ Isopar-H	MgCl ₂ 40 min (0° C.)	4	12	0.12	60	Buena morfología
1074 0	40	11	TiCl ₄ heptano	MgCl ₂ 170 min (0° C.)	4	13	0.12	60	Buena morfología

45

[0081] Para propósitos de comparación, los catalizadores Ziegler-Natta, que se hacen utilizando el mismo soporte $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ de 40 micrones (Catalizador Comparativo 40), 60 micrones (Catalizador Comparativo 60) o 90 micrones (Catalizador Comparativo 90), los cuales se producen mediante un método similar a aquel descrito en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,829,034 y 5,137,856. A diferencia de desarrollar la extracción Soxhlet, el precatalizador se trata una segunda vez a 105°C . durante 2 horas utilizando TiCl_4 puro, se filtra y luego se lava con heptano. El Catalizador Comparativo 40 tiene un soporte de 40 micrones. El Catalizador Comparativo 60 tiene un soporte de 60 micrones. El Catalizador Comparativo 90 tiene un soporte de 90 micrones. Los parámetros para estos ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 3 y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4 y Tabla 5.

TABLA 3

	Tamaño de soporte (μm)	% de Ti	% de Mg	PSD (Catalizador)		
				D10	D50	D90
Catalizador Comparativo 90	90	2	19.3	51	78	109
Catalizador Comparativo 60	60	1.8	20	n.m	55	n . m
Catalizador Comparativo 40	40	1.8	20.6	19	32	45

[0082] Prueba de Polimerización

46

[0083] Se prueba el desempeño del catalizador bajo las condiciones de polimerización a granel y las condiciones de polimerización de fase de gas. La prueba de polimerización a granel se desarrolla utilizando un reactor de 5 litros, 1800 gramos de propileno, 2.0 ml de ciclohexil-metil-dimetoxisilano 0.1M, 7.0 ml de trietilaluminio 1.6 M (TEAl), y 0.5 gramos de hidrógeno, que se les hace inventario en el reactor en el siguiente orden. Después de la adición de hidrógeno, se premezclan TEAl y silano y luego se lavan a chorro en el reactor utilizando 900 gramos de propileno. El último componente agregado es ~0.02 gramos del catalizador utilizando los 900 gramos de propileno restantes. El reactor luego se calienta rápidamente a 70° C., usualmente dentro de 2 a 3 minutos, y se deja a la serie de polimerización proceder durante 1 hora. El propileno permanece en la fase líquida durante todo el proceso de calentamiento.

[0084] El reactor a escala de banco se equipa con un agitador que también puede acomodar las polimerizaciones de fase de gas. Bajo condiciones de fase de gas el orden de la adición es el mismo, pero las cargas de propileno se reducen en tamaño a ±200 gramos. De forma similar, las cargas de TEAl y silano se reducen de $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$, y el hidrógeno se reduce de $\frac{1}{5}^{\text{mo}}$ a $\frac{1}{10}^{\text{mo}}$ de las series de volumen. El catalizador se inyecta a 40° C. y el reactor se programa para calentar a 75° C. durante 10 minutos. Se mantienen las condiciones de fase de gas al controlar la introducción del propileno en el sistema.

47

Como el sistema se calienta hasta la temperatura final, el propileno se agrega en un índice para asegurar que la presión en el recipiente del reactor es tal que el propileno siempre permanece en la fase de gas. Para asegurar las condiciones de fase de gas, se mantiene la presión del reactor en 400 psig a 75° C. con el propileno gaseoso que se agrega a través de un medidor de flujo luego de la demanda.

[0085] Las características físicas de los polímeros de polipropileno producidas utilizando los varios catalizadores se determinan utilizando las pruebas descritas adelante. Los resultados obtenidos a partir de las pruebas se resumen en las tablas 6 y 7.

[0086] **Actividad.** Los resultados de la actividad reportados a través de este estudio se basan luego de la producción del polímero en gramos divididos por el peso del catalizador cargado en el reactor en gramos durante 1 hora de polimerización. Los inventores determinan que no es necesario tener en cuenta la actividad perdida debido al disolvente residual retenido en los catalizadores de la invención cuando se compara con el Catalizador Comparativo debido a que la cantidad retenida es virtualmente idéntica, como sería de esperar ya que los catalizadores se hacen utilizando el mismo soporte.

[0087] Las actividades reportadas a través de esta especificación no se ajustan para los disolventes retenidos. Así la actividad se basa sobre gramos de polímero/gramo de catalizadores + disolvente. Para determinar la actividad basada solo sobre catalizadores secos, se realiza Análisis Gravimétrico Térmico (TGA) en varios catalizadores. Se realiza el TGA al colocar ~10 miligramos gramos de un catalizador en TA Instrument's SDT Q600. La temperatura se eleva de un índice de 10.0° C./min a 300° C. y se registra el peso del catalizador continuamente como una función de la temperatura incrementada. La pérdida de peso de 0 a 190 C corresponde a la pérdida en el disolvente residual.

[0088] **Solubles de Xileno (5 en peso XS).** Los solubles de xileno se miden utilizando la técnica de Análisis de Polímero Inyector de Flujo Viscotek (FIPA) que es bien conocida en la industria. Viscotek ha publicado un artículo titulado, "*FIPA for xylene soluble determination of polypropylene and impact copolymers*" (que se puede adquirir del sitio web de Viscotek, <http://www.viscotek.com/applications.aspx>) que muestra que el método FIPA de Viscotek exhibe una correlación de $0.994r^2$ con el método D5492-06 ASTM (equivalente a la ISO 16152) sobre el rango de 0.3% a 20% de solubles de Xileno. Por lo tanto, una persona medianamente versada en la técnica puede reproducir los resultados de la invención utilizando ya sea el método FIPA de Viscotek o el método D5492-06 ASTM. El porcentaje en peso de los solubles de Xileno en el polipropileno es una

49

indicación de la capacidad de estereoregulación del polipropileno - el mayor % en peso de XS, la capacidad de estereoregulación más pobre del catalizador.

[0089] **Medición del Índice de Fluidéz (MFR).** El efecto del índice de fluidéz se mide utilizando el Método ASTM D 1238-04. Para cada 5 gramos de muestra de polímero, se agrega 0.2 gramos de un paquete de estabilización. El paquete aditivo consiste de 50 % en peso de Irganox 1010 y 50 % en peso de Irgafos 168. debido a que el polímero se expone al aire a 230° C. durante varios minutos durante la prueba, este empaque se agrega para inhibir la degradación oxidativa y térmica del polímero. El índice de fluidéz proporcio información relacionada con el peso molecular y la respuesta de hidrógeno del polímero. Cuanto mayor sea el MFR, mayor es el índice de respuesta de hidrógeno del catalizador que produce la poliolefina. De forma similar, cuanto mayor sea el MFR, menor es el peso molecular del polímero

[0090] **Análisis de Tamaño de Partículas.** La distribución del tamaño de partícula del polímero se determina en dos etapas. Primero, ya que la bandeja de alimentación Malvern Mastersizer se equipa con un pretamiz que no permitirá pasar partículas de polímero mayores de 2380 micrones, diez gramos de cada muestra se pretamizan a través de un tamiz de 2000 micrones y se registra el % en peso del material mayor de 2000 micrones. El material restante que se pasa a través del

tamiza de 2000 micras luego se analiza a través de un Malvern Mastersizer. Se determina el porcentaje de volumen de este material menor de 190 micrones como indicador de las partículas finas en el polímero. Las partículas finas de menos de 190 micrones en el catalizador se tratan de evitar porque las partículas finas de este tamaño reducen significativamente la cantidad de contenido de etileno que se puede incorporar en los copolímeros de polipropileno-polietileno hechos utilizando el catalizador. Sin embargo, ya que en casi todos los casos de la invención no hay partículas finas medibles más pequeñas de 190 micrones, los inventores también miden el tamaño de partícula por debajo de 410 micrones simplemente para propósitos comparativos. En adición, se determina la distribución media (D50) para las partículas que permanecen después de que se han removido las partículas de tamaño >2000 micrones.

[0091] **Fotomicrografías.** Las fotomicrografías de los materiales de soporte de MgCl_2 -xEtOH, catalizadores y muestras de polímero seleccionadas se toman utilizando un microscopio Olympus SZX12 equipad con una cámara Diagnostic Instrument's Modelo 4.2 utilizando un software Diagnostic Instrument's Spot Advanced Versión 3.5.9.1 para Windows. La Figura 3 y la Figura 4 muestran fotomicrografías a 100× de magnificación de los materiales de soporte de MgCl_2 -xEtOH y de los catalizadores finales junto con los catalizadores Ziegler-Natta comparativos, la Figura 5 muestra

5

fotomicrografías a 11.2× de magnificación de la esfericidad típica de los polímeros producidos por los catalizadores y el proceso de esta invención. La Tabla 2 incluye observaciones morfológicas cualitativas del catalizador. Los Ejemplos de los términos fracturados, similar a uva, etc. se demuestran en estas figuras.

Actividad de Catalizador Basada Sobre la Prueba de Polimerización

[0092] Las Tablas 4 y 5 resumen los resultados de la polimerización a granel y de fase de gas, respectivamente, que se obtienen con los catalizadores de la presente invención descritos anteriormente. Se encuentran los resultados de los Catalizadores Comparativos en la parte inferior de las tablas.

TABLA 4 - RESULTADOS DE LA POLIMERIZACIÓN DE FASE A GRANEL

Catalizador	Actividad (KgPP /g-cat.)	MFR	% en peso de XS	% > 2000	% < 190	% < 410	D50 (µm)
56	66.5	11.9	2.46	57.4	2.31	---	1420
61	71.1	13.4	1.76	48.6	0	---	1545
63	76.0	18.1	1.86	65.2	0	---	1585
65	79.3	16.5	2.21	52.9	0	---	1620
67	61.5	22.1	3.33	58.9	0	---	1523
73	53.8	20	4.83	33.9	0	---	1618
76	61.5	23	5.34	41.0	0.35	---	1497
78	65.4	17.6	3.74	47.0	0	---	1509
80	50.8	19.7	3.03	23.3	0	2.31	1189
89	73.3	14.7	2.32	58.3	0	0.09	1585
91	60.0	21.1	2.3	23.0	0	0.18	1482
93	62.3	16.2	2.07	42.3	0	0.15	1555

52

95	62.0	22.3	2.35	40.0	0	0.06	1552
97	60.0	19	2.52	20.0	0	0.48	1495
101	78.2	17.4	1.85	58.9	0	0.19	1489
105	77.3	17.0	2.02	57.0	0	0.04	1584
107	56.7	24.6	2.28	45.7	0	0.49	1449
116	57.3	15.9	2.94	31.3	0.67	2.62	1417
137	62.7	16.5	1.38	59.5	0	0.07	1618
20	50.1	18.5	1.90	1.0	0.0	0.0	1675
103	56.1	18.3	n.m.	4.4	0.0	0.01	1587
10740	64.1	16.7	n.m.	1.9	0.0	0.1	1488
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 90 μ	66.9	17.8	3.19	50.61	0.33	---	1540
Catalizador Comparativo 90	45.0	10.5	2.46	87.0	0	---	1785
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 60 μ	63.7	18.6	2.28	41.75	0.06	0.61	1492
Catalizador Comparativo 60	43.5	10.2	1.79	56.0	0	0	1723
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 40 μ	56.8	17.8	n.m	2.43	0	0.05	1583
Catalizador Comparativo 40	44.1	12.4	1.98	0.90	0	0	1696

TABLA 5- RESULTADOS DE LA POLIMERIZACIÓN DE FASE DE GAS

Catalizador	Actividad (KgPP /g-cat.)	MFR	% en peso de XS	% > 2000	% < 190	% < 410	D50
56	23.9	8.7	1.58	58.7	4.45	---	1350
61	34.4	9.1	1.65	33.7	0.46	---	1456
63	38.9	9.6	1.63	55.1	0	---	1437
65	40.0	9.5	1.56	39.2	0	---	1493
67	30.0	14.6	1.78	39.4	0.52	---	1479
73	25.0	12.6	2.83	13.2	0	---	1463
76	27.5	9.42	3.71	26.0	0.28	---	1458
78	32.5	13.4	1.32	73.3	0	---	1528
80	20.0	19.6	1.92	17.0	0	0.23	1411
89	36.5	11.0	1.44	38.7	0	0.25	1528
91	27.5	12.1	1.37	12.3	0.38	1.19	1376
93	34.5	10.3	1.78	17.5	0.56	1.41	1436
95	29.0	12.4	1.49	16.2	0	0.43	1466
97	25.0	14.1	1.98	10.7	0	0.80	1339

53

101	34.0	11.0	1.27	47.8	0	0.02	1629
105	40.0	12.8	1.37	51.6	0	0.03	1662
107	27.5	12.8	1.34	30.0	0	0.21	1537
116	29.2	8.3	1.76	12.1	0	1.08	1374
137	31.1	12.1	1.13	18.3	0	0.04	1673
20	28.7	12.2	2.4	1.0	0	0.01	1434
103	32.2	9.4	n.m.	0.23	0	0.23	1298
107	29.9	11.3	n.m.	0.49	0	0.03	1369
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 90 μ	31.5	10.9	2.01	42.33	0.71	---	1458
Catalizador Comparativo 90	27.1	7.1	1.47	74.4	0	---	1727
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 60 μ	30.4	12.4	1.53	24.75	0.085	0.52	1494
Catalizador Comparativo 60	25.7	7.13	1.32	21.8	0.21	0.72	1640
Resultados promedio para catalizadores de la invención de 40 μ	30.3	11.0	n.m	0.57	0	0.09	1367
Catalizador Comparativo 40	24.1	8.1	1.42	0.28	0	0.8	1326

[0093] Como se resume en las Tablas 4 y 5, bajo condiciones de polimerización a granel los catalizadores de ejemplo de la presente invención exhiben significativamente e inesperadamente mayor actividad que los Catalizadores Comparativos.

[0094] la Tabla 6 compara la clasificación de la actividad a granel con aquella obtenida en la fase de gas. En términos generales, la clasificación no cambia. Los catalizadores más activos a granel (89, 101, y 105) son 3 de los 4 catalizadores más activos en fase de gas. Esto indica

54

excelente estabilidad de los catalizadores de la invención sobre un amplio rango de condiciones de polimerización.

TABLA 6

ACTIVIDAD DE FASE A GRANEL VERSUS ACTIVIDAD DE FASE A GAS

(SOPORTE DE 60 MICRONES)

Catalizador	Actividad a granel (Kg PP/g-cat)	Actividad a gas (Kg PP/g-cat.)
89	73.3	36.5
101	78.2	34.0
105	77.3	40.0
91	60.0	27.5
93	62.3	34.5
95	62.0	29.0
97	60.0	25.0
137	62.7	31.1
80	50.8	20.0
107	56.7	27.5
116	57.3	29.2
Catalizador Comparativo 60	43.5	25.7

[0095] Normalmente, una persona medianamente versada en la técnica esperaría un incremento significativo de las partículas finas (partículas menores de 190 μm) con los incrementos significativos en la actividad demostrados por los catalizadores de la invención. La Tabla 7, sin embargo, demuestra que esto no se encuentra para los catalizadores de la invención. La Tabla 7 contiene los datos de distribución del tamaño de partícula para ambos polímeros a granel y de fase a gas de los tres catalizadores más activos, cuando se prueba bajo condiciones a granel.

TABLA 7

55

DATOS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LOS
CATALIZADORES MÁS ACTIVOS

Polimerización a Granel					
Catalizador	Actividad	% > 2000 µm	% < 190 µm	% < 410 µm	D50 (µm)
89	73.3k	58.3%	0.00%	0.09%	1585
101	78.2k	58.9%	0.00%	.019%	1489
105	77.3k	57.0%	0.00%	0.04%	1584
Catalizador Comparativo 60	43.5k	56.0%	0.00%	0.00%	1723
Polimerización de Fase de Gas					
89	36.5k	38.7%	0.00%	0.25%	1528
101	34.0k	47.8%	0.00%	0.02%	1629
105	40.0k	51.6%	0.00%	0.03%	1662
Catalizador Comparativo 60	25.7k	21.8%	0.21%	0.72%	1640

[0096] Muy contrario a las expectativas, en la prueba de fase a granel, la tercera columna de la Tabla 7 demuestra que los catalizadores más activos de la invención en realidad tienden a producir mayores cantidades de partículas de poliolefina grandes (>2000 µm) que el Catalizador Comparativo 60. Todavía, los catalizadores más activos de la invención no producen partículas finas de <190 µm. Aún extendiendo este límite hasta partículas de <410 µm, los catalizadores de la invención producen muy pocas partículas de poliolefina pequeñas adicionales. Aún más impresionante, en la prueba fase de gas, los catalizadores más activos habitualmente

56

duplican la cantidad de partículas de poliolefina grandes ($>2000\text{ }\mu\text{m}$), mientras que actualmente no producen partículas finas de $<190\text{ }\mu\text{m}$ (comparados con un incremento de $<190\text{ }\mu\text{m}$ de las partículas finas del Catalizador Comparativo). De forma similar, en la fase de gas, los tres catalizadores más activos de la invención producen un número de partículas pequeñas de $<410\text{ }\mu\text{m}$ que no son mayores de $\frac{1}{3}$ de aquel, y a menudo menores de $\frac{1}{20}$ de aquel, la cantidad producida por el Catalizador Comparativo 60.

[0097] Normalmente, una persona medianamente versada en la técnica espera que la morfología de la poliolefina siga la morfología del catalizador cuando se utilizan catalizadores Ziegler-Natta. Esto es, las partículas de catalizador más fracturadas que se hacen, cuanto mayor es la incidencia esperada de partículas finas y partículas pequeñas en el producto de poliolefina final. De forma sorprendente, esta relación no es válida para los catalizadores de la invención. No hay correlación entre los resultados de la morfología observada de la Tabla 2 y la cantidad de partículas finas producidos como se demuestra en las Tablas 4 y 5.

[0098] Como se entenderá por aquellos medianamente versados en la técnica pertinente basado sobre las enseñanzas aquí, se pueden hacer numerosos cambios y modificaciones para las realizaciones anteriormente descritas y otras realizaciones de la invención sin desviarse de su alcance

57

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

1. Un proceso para producir un catalizador Ziegler-Natta para polimerización de olefinas que comprende las etapas de:
 - a. combinar $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$, en donde x iguala de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 6.0, con un compuesto de metal de transición en un reactor a una temperatura de entre aproximadamente -30° C. y $+40^\circ \text{ C.};$
 - b. calentar la mezcla en el reactor a una temperatura de entre aproximadamente 30° C. a aproximadamente 100° C.
 - c. concurrente con el calentamiento en la etapa (b), o luego de llegar a la temperatura de la etapa (b), agregar un donante de electrón interno a la mezcla en el reactor;
 - d. calentar la mezcla resultante a por lo menos aproximadamente 80° C. y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante

59

aproximadamente 1 a 2 horas para producir los precatalizadores;

- e. enfriar la mezcla que contiene el precatalizador a temperatura ambiente (20° C.) y filtrar la mezcla para obtener el componente de precatalizador sólido;
 - f. extraer el precatalizador con una mezcla de un disolvente orgánico y un metal de transición a temperatura de por lo menos 100° C. durante 1-5 horas;
 - g. enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20° C.), lavar el catalizador varias veces con un disolvente de hidrocarburo y secar el catalizador bajo vacío y/o temperatura elevada de $30-100^{\circ}$ C.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, con R siendo una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, con R

60

- siendo una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono.
 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 4 a 10 átomos de carbono
 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es una mezcla de etanol y butanol, hexanol, heptanol o octanol,
 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde ROH es etanol.
 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde x tiene un valor de aproximadamente 2.5 a aproximadamente 4.0.
 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde x tiene un valor de aproximadamente 2.95 a aproximadamente 3.35.
 10. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición es TiCl_4 y ROH es etanol o una

mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono.

11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición es TiCl_4 y ROH es etanol.
12. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa de extracción f) se logra utilizando el método de extracción Soxhlet.
13. El proceso de la reivindicación 1, en donde la temperatura del reactor para la combinación del $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ y el compuesto de metal de transición es una temperatura de aproximadamente -10°C . a $+10^\circ \text{C}$.
14. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición es TiCl_4 .
15. El proceso de la reivindicación 1, en donde el donante de electrón interno tiene uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste de diésteres, cicloalcano sustituido, ácidos 1,2-dicarboxílicos, monoésteres ácidos benzofenona 2- carboxílicos ssutituidos, ácidos benzofenona 3- carboxílicos sustituidos, (alquilo C1-C10)-1,3-propano diéteres sustituidos y no sustituidos, derivados de ácido

carboxílico, derivados de ácido ftálico y derivados de succinatos.

16. El proceso de la reivindicación 1, en donde el donante de electrón interno tiene uno o más miembros seleccionado del grupo de di-isobutilftalato (D-i-BP), di-n-butilftalato (D-n-BP), diisooctilftalato, di-2-etil, hexilftalato, y diisononilftalato.
17. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla de la etapa (a) se deja reaccionar durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 300 minutos antes de proceder con la etapa de calentamiento (b).
18. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla resultante de la etapa (d) se calienta a una temperatura de aproximadamente 100° C. a aproximadamente 135° C.
19. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla resultante de la etapa (d) se mantiene a la temperatura de la reivindicación 18 de aproximadamente una hora a aproximadamente cuatro horas.
20. El proceso de la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo alifático o aromático.

63

21. El proceso de la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo aromático.
22. El proceso de la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico de la etapa (f) es etilbenceno.
23. El proceso de la reivindicación 14, en donde la relación de volumen de TiCl_4 y etilbenceno es aproximadamente 30:70 y el tiempo de extracción es 1-5 horas a una temperatura de por lo menos 100°C .
24. El proceso de la reivindicación 14, en donde la relación de volumen de TiCl_4 y etilbenceno es aproximadamente 20:80 y el tiempo de extracción es 1-4 horas a $100-135^\circ \text{C}$.
25. El proceso de la reivindicación 14, en donde la relación de volumen de TiCl_4 y etilbenceno es aproximadamente 10:90 y el tiempo de extracción es 1-3 horas a $120-130^\circ \text{C}$.
26. El proceso de la reivindicación 1 en donde una porción del ROH se remueve del soporte MgCl_2 mediante desalcoholización antes de hacer reaccionar con el compuesto de metal de transición.,

64

27. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 1:5
28. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 1:8
29. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:25 y aproximadamente 1:9
30. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de DBP/Mg está entre aproximadamente 0.12 a aproximadamente 0.15.
31. Un proceso para producir un catalizador para polimerización de olefinas que comprende las etapas de:
- a. combinar $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$, en donde x es aproximadamente 3.0 a aproximadamente 3.3 con TiCl_4 en un reactor a una temperatura de entre aproximadamente -10°C. y $+10^\circ \text{C.}$;
 - b. calentar la mezcla en el reactor a una temperatura de aproximadamente 40°C. - 90°C.

b5

- c. agregar D-i-BP a la mezcla en el reactor;
 - d. calentar la mezcla resultante a aproximadamente 100°C .- 110°C . y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora a 2 horas para producir un precatalizador;
 - e. enfriar la mezcla que contiene el precatalizador a temperatura ambiente (20°C .) y filtrar la mezcla para obtener en componente de precatalizador sólido;
 - f. extraer el precatalizador utilizando extracción Soxlet con una mezcla de etilbenceno como disolvente orgánico y TiCl_4 como el metal de transición a una temperatura de 120 - 130°C . durante 1-3 horas
 - g. lavar el catalizador varias veces con un disolvente que contiene hexano o heptano y secar el catalizador bajo vacío y/o temperatura elevada de 30 - 100°C .
32. Un proceso la polimerización de olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, en el que R^1 es hidrógeno o un hidrocarburo radical que tiene 1 a 12 átomos de carbono se lleva a

b b

1/10

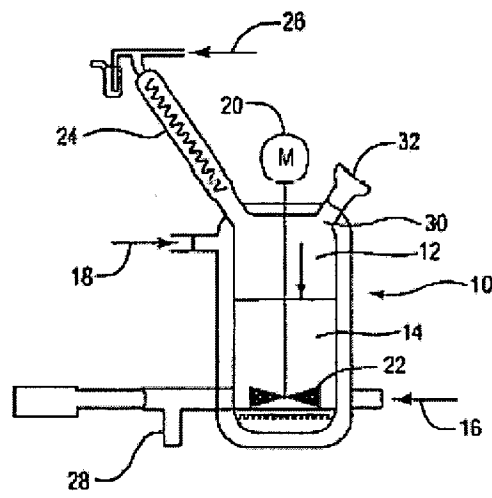


FIG. 1

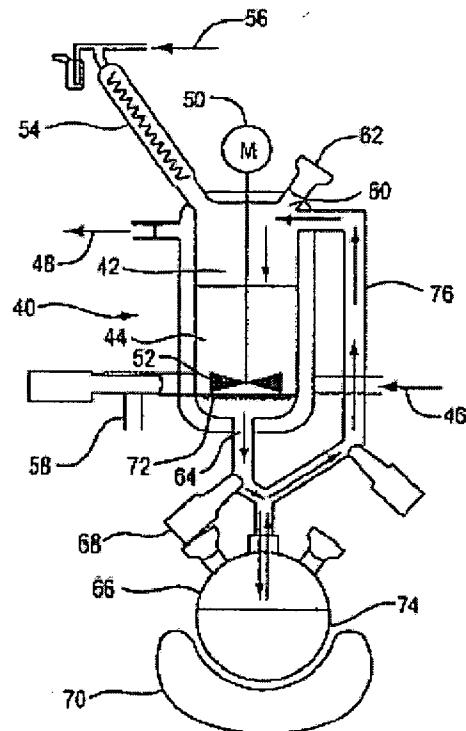
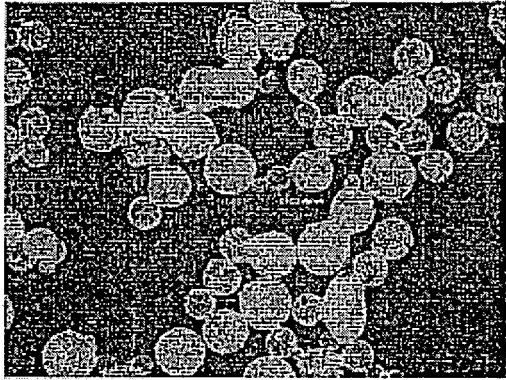


FIG. 2

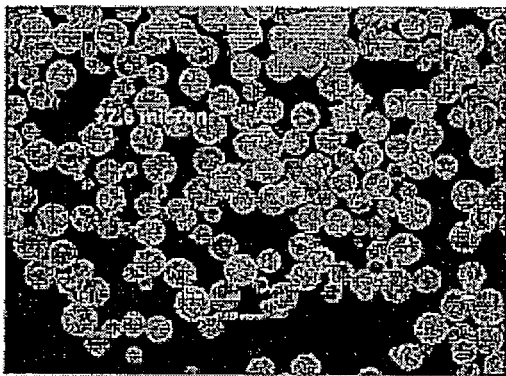
2/10

Figura 3: Fotomicrografías de soportes de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ a 100 X de magnificación

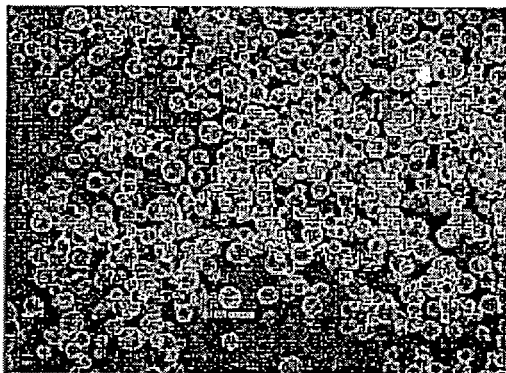
Soporte de de $\text{MgCl}_2 \cdot 3.2\text{EtOH}$ de 90 micrones



Soporte de de $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$ de 60 micrones



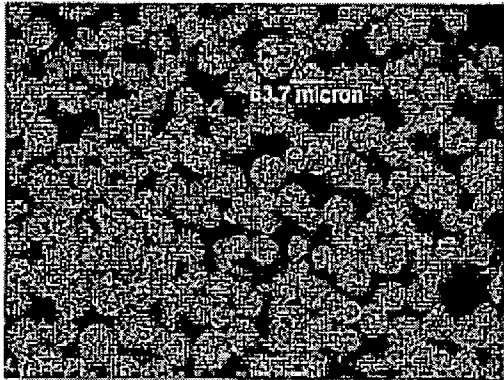
Soporte de de $\text{MgCl}_2 \cdot 3.2\text{EtOH}$ de 40 micrones



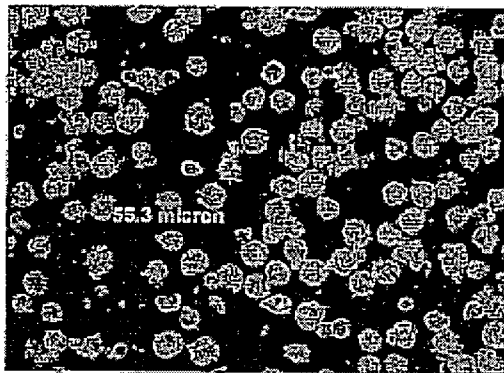
3/10

Figura 4: Fotomicrografías de catalizadores de la invención a
100 X de magnificación

Catalizador 78

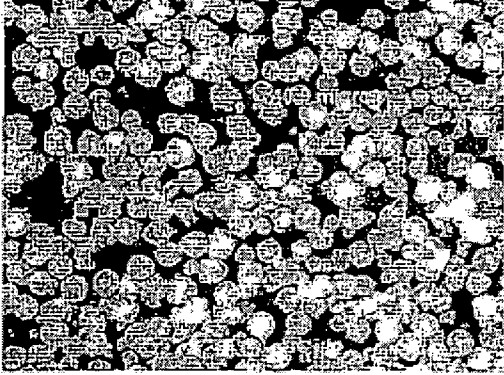


Catalizador 95

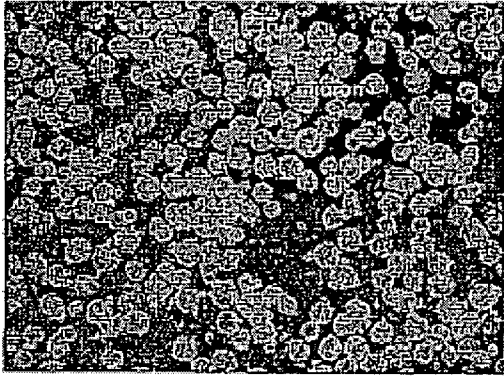


4/10

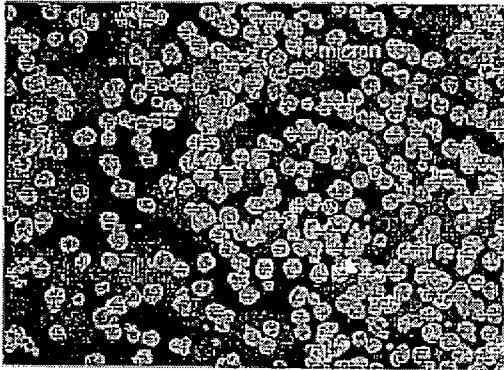
Catalizador 105



Catalizador 107

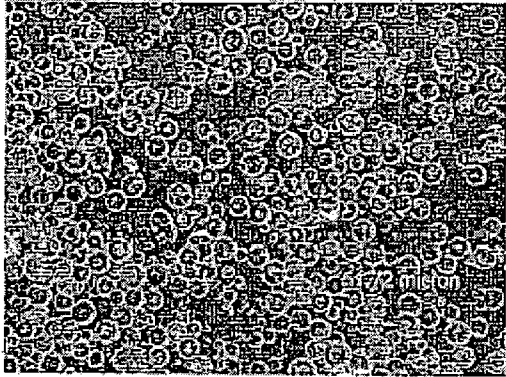


Catalizador 20

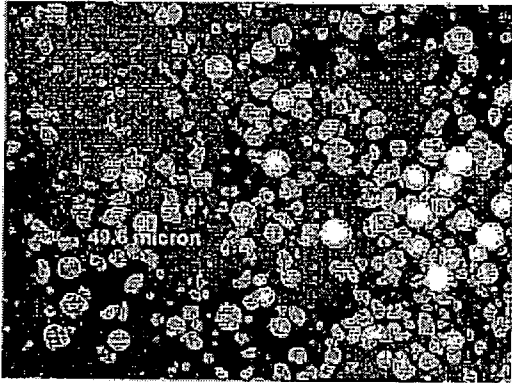


5/10

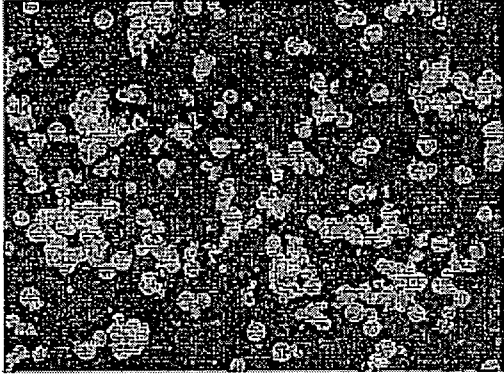
Catalizador 137



Catalizador Comparativo 60



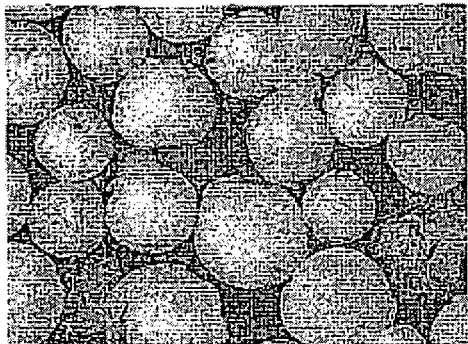
6/10

Catalizador Comparativo 40

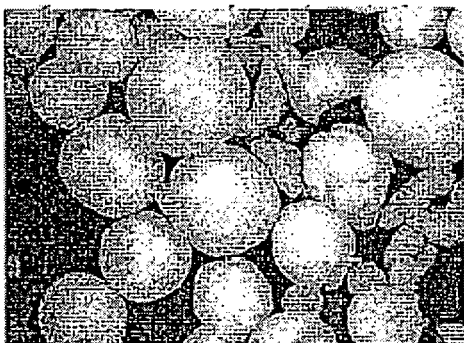
7/10

Figura 5: Fotomicrografías de polímeros utilizando catalizadores Comparativos de la invención a 100 X de magnificación

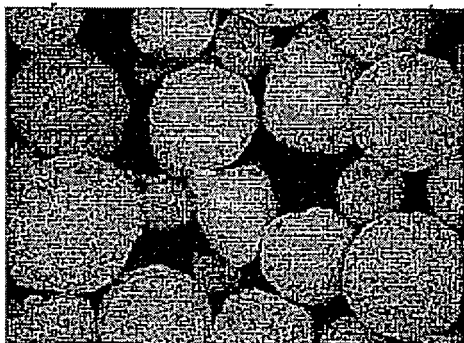
Polímero del Catalizador 73 (polimerización a granel)



Polímero del Catalizador 89 (polimerización a granel)



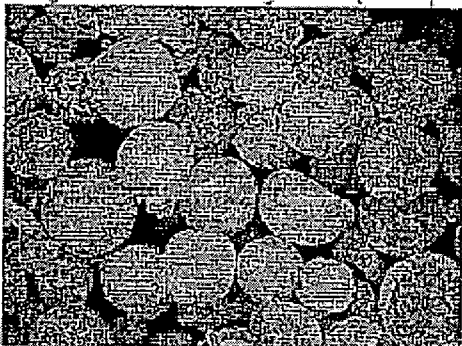
Polímero del Catalizador 95 (polimerización a granel)



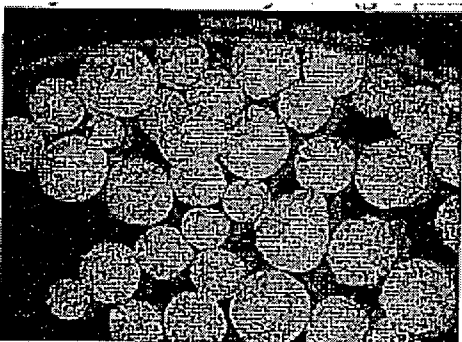
74

8/10

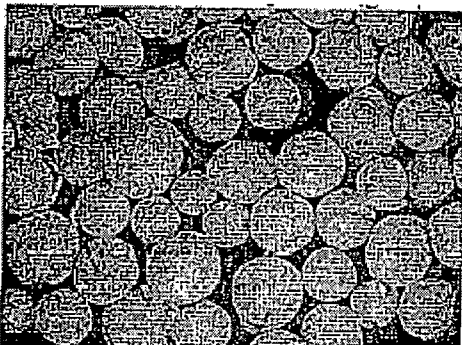
Polímero del Catalizador 93 (polimerización a granel)



Polímero del Catalizador 95 (polimerización de fase de gas)



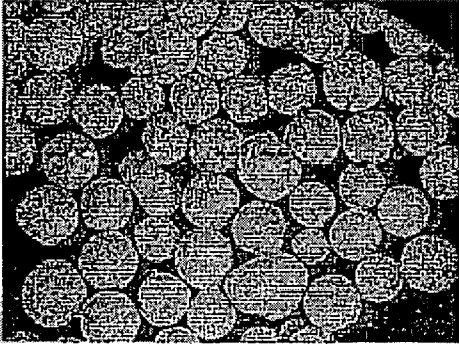
Polímero del Catalizador 73 (polimerización de fase de gas)



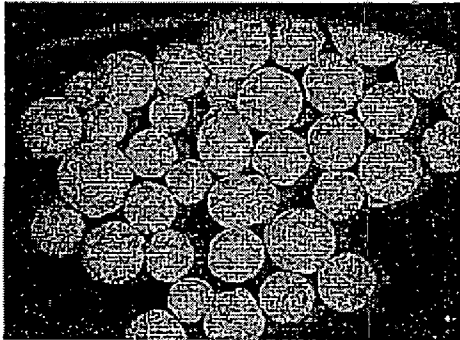
XS

9/10

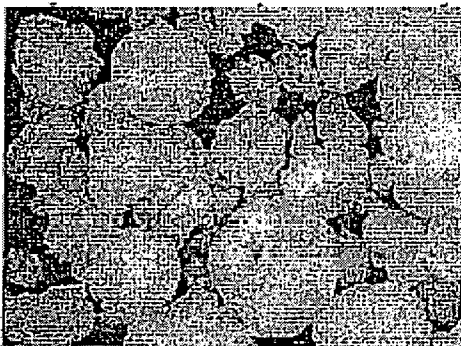
Polímero del Catalizador 103 (polimerización de fase de gas)



Polímero del Catalizador 20 (polimerización de fase de gas)



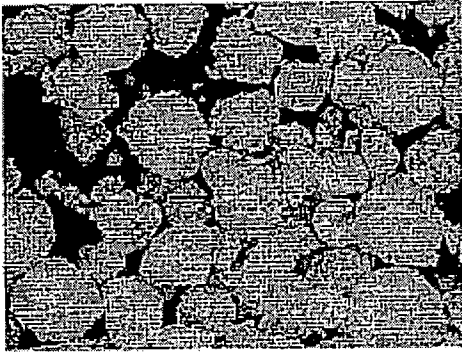
Polímero del Catalizador Comparativo 60 (polimerización a granel)



76

10/10

Polímero del Catalizador Comparativo 40 (polimerización a
granel)



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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 December 2009 (17.12.2009)

(10) International Publication Number
WO 2009/152268 A1

(51) International Patent Classification:
B01J 27/138 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/046945

(22) International Filing Date:
10 June 2009 (10.06.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/060,646 11 June 2008 (11.06.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US): LUM-
MUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH [DE/DE];
Gottlieb-Daimler-Str.8, 68165 Mannheim (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KLENDWORTH,
Douglas, D. [US/US]; 9499 Gregg Drive, West Chester,
OH 45069 (US). JOHNSON, Kenneth, W. [US/US];
7386 Desert Springs Court, West Chester, OH 45069
(US). WINTER, Andreas [DE/DE]; An Den Brunnen-

gaerten 3, 67271 Neuleiningen (DE). LANGHAUSER,
Franz [DE/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE).

(74) Agents: BERGMAN, Jeffrey S. et al.; Osha Liang LLP,
909 Fannin St., Suite 3500, Houston, Texas 77010 (US).

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

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

[Continued on next page]

(54) Title: HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYST AND USE
THEREOF

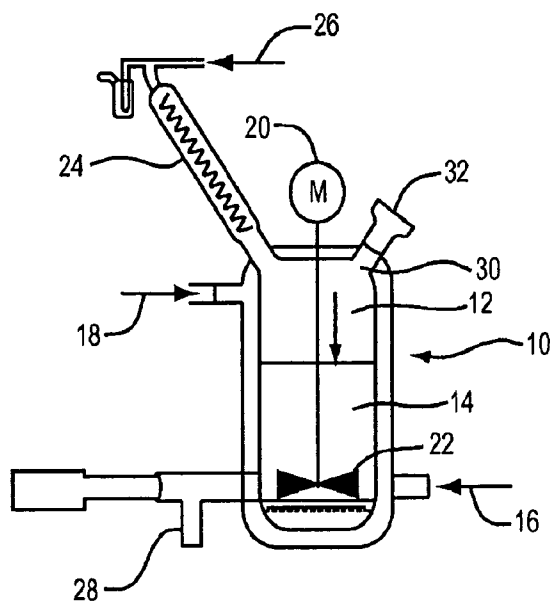


FIG. 1

(57) Abstract: Improved Ziegler-Natta catalysts and
methods of making the improved catalyst are described.
The Ziegler-Natta catalyst is formed using a spherical
 $MgCl_2 \cdot xROH$ support, where R is a linear, cyclic or
branched hydrocarbon unit with 1-10 carbon atoms and
where ROH is an alcohol or a mixture of at least two dif-
ferent alcohols and where x has a range of about 1.5 to
6.0, preferably about 2.5 to 4, more preferably about 2.9
to 3.4, and even more preferably 2.95 to 3.35. The
Ziegler-Natta catalyst includes a Group 4-8 transition met-
al and an internal donor. The catalyst has improved activi-
ty in olefin polymerization reactions as well as good stere-
oregularity and hydrogen sensitivity.

WO 2009/152268 A1

28

PCT**REQUEST**

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/US09/46945	
International Application No.	
10-06-2009	10 JUN 2009
International Filing Date	
PCT INTERNATIONAL APPLICATION RO/US	
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) 101226.00052 PCT	

Box No. I TITLE OF INVENTION	
HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS AND USE THEREOF	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) Lummus Technology Inc. 1515 Broad Street Bloomfield, New Jersey 07003-3096 US	Telephone No. Facsimile No. Applicant's registration No. with the Office
☐ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Office or Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II and III.)	E-mail address
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) GRONDAHL, Eric E. McCarter & English, LLP CityPlace I 185 Asylum Street Hartford, CT 06103-3495 US	Telephone No. 860-275-6704 Facsimile No. 860-724-3397 Agent's registration No. with the Office 46,741
☒ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Office or Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II and III.)	E-mail address egrondahl@mccarter.com
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

79

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> KLENDWORTH, Douglas D. 9499 Gregg Drive West Chester, Ohio 45069 US	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> JOHNSON, Kenneth W. 7386 Desert Springs Court West Chester, Ohio 45069 US	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> WINTER, Andreas An den Brunnengaerten 3 67271 Neuleiningen Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: DE	State (that is, country) of residence: DE
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> LANGHAUSER, Franz Haagweg 18 67152 Ruppertsberg Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: DE	State (that is, country) of residence: DE
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

80

Supplemental Box*If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. *If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:*
 - (i) *if more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;*
 - (ii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;*
 - (iii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;*
 - (iv) *if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;*
 - (v) *if, in Box No. VI, there are more than four earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.*
2. *If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(i) and 49bis.1(a) or (b)).*
3. *If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(ii) and 49bis.1(d)).*

CONTINUATION OF BOX NO. IV:

(each of the Agents listed below share the same address, phone and fax number, as set forth above)

Mark D. Giarratana Reg. No. 32,615

Eric E. Grondahl Reg. No. 46,741

Basam E. Nabulsi Reg. No. 31,645

Marc A. Vivencio Reg. No. 52,326

Kristian Ziegler Reg. No. 63,442

Bryan Zerhusen Reg. No. 54,566

81

Box No. V DESIGNATIONS				
The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a) the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However, ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection ☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection <i>(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)</i>				
Box No. VI PRIORITY CLAIM				
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 11 June 2008 (11/06/2008)	US Serial No. 61/060,646	US		
item (2)				
item (3)				
item (4)				
☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.				
Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) <i>(only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office)</i> identified above as: ☒ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ item (4) ☐ other, see Supplemental Box				
Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (_____). <i>(See also the Notes to Box No. VI; further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)</i>				
Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.				
Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY				
Choice of International Searching Authority (ISA) <i>(if more than one International Searching Authority is competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</i> ISA/ US.....				

82

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING		
This international application contains: (a) on paper, the following number of sheets: request (including declaration and supplemental sheets) : 5 description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) : 31 claims : 5 abstract : 1 drawings : 10 Sub-total number of sheets : 52 sequence listing tables related thereto <i>(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)</i> Total number of sheets : 52 (b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto (c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the ☐ sequence listing: ☐ tables related thereto: <i>(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)</i>	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): 1. ☒ fee calculation sheet : 2. ☐ original separate power of attorney : 3. ☐ original general power of attorney : 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: 5. ☐ statement explaining lack of signature : 6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 7. ☐ translation of international application into (language): 8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material : 9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) : (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column : 10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) : (ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column : 11. ☐ copy of results of earlier search(es) (Rule 12bis.1(a)) : 12. ☐ other (specify):	
Figure of the drawings which should accompany the abstract: 1	Language of filing of the international application: ENGLISH	
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE <i>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</i>		
 Eric E. Grondahl, Esq. (Reg No. 46,741)		
10-06-2009		
For receiving Office use only		
1. Date of actual receipt of the purported international application: REC'D PCT/PTO 10 JUN 2009	2. Drawings:	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	☐ received:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	☐ not received:	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / US	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	
For International Bureau use only		
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:		

83

PATENT COOPERATION TREATY

From the RECEIVING OFFICE

PCT

To:
ERIC E. GRONDAHL
MCCARTER & ENGLISH, LLP
CITYPLACE I
185 ASYLUM STREET
HARTFORD, CONNECTICUT 06103-3495

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 20.2(c))

Confirmation No: 6977

Date of mailing
(day/month/year) 19 Jun 2009

Applicant's or agent's file reference
101226.00052

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US2009/046945

International filing date (day/month/year)
10 Jun 2009

Priority date (day/month/year)
11 Jun 2008

Applicant
LUMMUS TECHNOLOGY INC.

Title of the invention
HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYST AND USE THEREOF

1. The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.

2. The applicant is further notified that the record copy of the international application:

- ☒ was transmitted to the International Bureau on 19 Jun 2009
- ☐ has not yet been transmitted to the International Bureau for the reason indicated below and a copy of this notification has been sent to the International Bureau*:
- ☐ because the necessary national security clearance has not yet been obtained.
- ☐ because (reason to be specified):

* The International Bureau monitors the transmittal of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(c)).

3. FOREIGN TRANSMITTAL LICENSE INFORMATION

Completed by: LM

- ☐ Additional license for foreign transmittal not required. This subject matter is covered by a license already granted or the equivalent U.S. national application. Refer to that license for information concerning its scope.
- ☐ License for foreign transmittal not required. 37 CFR. 5.11(e)(1) or 37 CFR 5.11(e)(2). However, a license may be required for additional subject matter. See 37 CFR 5.15(b).
- ☒ Foreign transmittal license granted. 35 U.S.C. 184; 37 CFR 5.11 on 15 Jun 2009 :
(date)
- ☐ 37 CFR 5.15(a) ☒ 37 CFR 5.15(b)

Name and mailing address of the receiving Office
Mail Stop PCT, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer
Lydell Meadows
Telephone No. 703-756-1397

81

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 24 June 2009 (24.06.2009)	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 10 June 2009 (10.06.2009) Priority date (day/month/year) 11 June 2008 (11.06.2008)
Applicant's or agent's file reference 101226.00052 PCT	
International application No. PCT/US2009/046945	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant LUMMUS TECHNOLOGY INC. et al	

To:

GRONDAHL, Eric, E.
McCarter & English, LLP
CityPlace I
185 Asylum Street
Hartford, CT 06103-3495
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED
JUL 13 2009
McCarter & English

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
11 June 2008 (11.06.2008)	61/060,646	US	18 June 2009 (18.06.2009)

101226.00052 WO

REVIEWED

7/16/09 (51) EG

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

e-mail PT04.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 04

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/D3PIK3X20

ADVANCE E-MAIL RECEIVED

From the INTERNATIONAL BUREAU

OCT 26 2009

PCT OSHA LIANG LLP

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

GRONDAHL, Eric, E.
McCarter & English, LLP
CityPlace I
185 Asylum Street
Hartford, CT 06103-3495
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED

OCT 07 2009

Date of mailing (day/month/year)

18 September 2009 (18.09.2009)

Applicant's or agent's file reference

101226.00052 PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2009/046945

International filing date (day/month/year)

10 June 2009 (10.06.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

LUMMUS TECHNOLOGY INC.
1515 Broad Street
Bloomfield, NJ 07003-3096
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
Gottlieb-Daimler-Str.8
68165 Mannheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

DOCKETED ACTION:

☒ New ☐ Prev.
☒ N/A ☐ New Matter

INITIALS: VLO

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search

☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Faust Céline

e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

Facsimile No. +41 22 338 89 95

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

RECEIVED**NOV 30 2009**BERGMAN, Jeffrey S.
Osha Liang LLP
909 Fannin St.
Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE**OSHA LIANG LLP**Date of mailing (day/month/year)
05 November 2009 (05.11.2009)Applicant's or agent's file reference
2007NOV018-WO-PCT

17488/066W01.

IMPORTANT NOTIFICATIONInternational application No.
PCT/US2009/046945International filing date (day/month/year)
10 June 2009 (10.06.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

GRONDAHL, Eric, E.
McCarter & English, LLP
CityPlace I
185 Asylum Street
Hartford, CT 06103-3495
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

860-275-6704

Facsimile No.

860-724-3397

E-mail address

EGRONDAHL@MCCARTER.COM

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha Liang LLP
909 Fannin St.
Suite 3500
Houston, Texas 77010
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

713.228.8600

Facsimile No.

713.228.8778

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

A new agent has been appointed, as indicated in Box 2. The new agent's file reference is : 2007NOV018-WO-PCT

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☒ other: GRONDAHL, Eric, E.**DOCKETED ACTION:**☐ New ☐ Prev.
☒ N/A ☐ New MatterINITIALS: *DS*The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Ruby Serge

e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

Facsimile No. +41 22 338 89 95

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
AVAILABILITY OF THE PUBLICATION
OF THE INTERNATIONAL APPLICATION

To:

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha Liang LLP
909 Fannin St.
Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE**RECEIVED****JAN 04 2010****OSHA LIANG LLP**

Date of mailing (day/month/year) 17 December 2009 (17.12.2009)		
Applicant's or agent's file reference 2007NOV018-WO-PCT		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/US2009/046945	International filing date (day/month/year) 10 June 2009 (10.06.2009)	
Priority date (day/month/year) 11 June 2008 (11.06.2008)		
Applicant LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH et al		

The applicant is hereby notified that the International Bureau:

☒ has published the above-indicated international application on 17 December 2009 (17.12.2009) under No. WO 2009/152268☐ has republished the above-indicated international application on under No. WO

For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (as the case may be) on the front page of the published international application.

A copy of the international application is available for viewing and downloading on WIPO's website at the following address: www.wipo.int/pctdb (in the appropriate field of the structured search, enter the PCT or WO number).The applicant may also obtain a paper copy of the published international application from the International Bureau by sending an e-mail to patentscope@wipo.int or by submitting a written request to the contact details provided below.

DOCKETED ACTION	
☐ New	☐ Prev
☒ N/A	☐ New Matter
INITIALS: <u>YTD</u>	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Athina Nickitas-Etienne
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail: pt04.pct@wipo.int

88

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 101226.00052 PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US 09/46945	International filing date (day/month/year) 10 June 2009 (10.06.2009)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 11 June 2008 (11.06.2008)
Applicant LUMMUS TECHNOLOGY INC.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1
☒ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

8/11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/46945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - B01J 27/138 (2009.01)

USPC - 502/226

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
USPC- 502/226

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PubWest (US Patent, PgPub: classification best fit), DialogClassic (Derwent, EPO, JPO, USPTO, WIPO: keyword), GoogleScholar;
search terms: Mg, Ti, Cl, Ziegler, Natta, alcohol, transition metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0046927 A1 (KLENDWORTH et al.) 02 March 2006 (02.03.2006), para [0004], [0014]-[0017], [0031], [0034], [0041], [0047], [0053]-[0057], [0061], [0062], [0071], [0074]	1-33
A	US 2006/0063664 A1 (KLENDWORTH et al.) 23 March 2006 (23.03.2006), entire document	1-33
A	US 6,221,803 B1 (VEREECKE) 24 April 2001 (24.04.2001), entire document	1-33
A	US 6,034,023 A (KERSTING et al.) 07 March 2000 (07.03.2000), col 6, ln 1-12	1
A	WO 97/43321 A1 (HARKONEN et al.) 20 November 1997 (20.11.1997), entire document	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July 2009 (10.07.2009)

Date of mailing of the international search report

24 JUL 2009

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201Authorized officer:
Lee W. YoungPCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

SECOND AND SUPPLEMENTARY NOTICE
INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES
WHICH APPLY THE 30 MONTH TIME
LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha Liang LLP
909 Fannin St.
Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED**OCT 27 2010****OSHA LIANG LLP**

Date of mailing (day/month/year) 14 October 2010 (14.10.2010)		
Applicant's or agent's file reference 2007NOV018-WO-PCT		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/US2009/046945	International filing date (day/month/year) 10 June 2009 (10.06.2009)	Priority date (day/month/year) 11 June 2008 (11.06.2008)
Applicant LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH et al		

- ATTENTION:** For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), does not apply, please see Form PCT/IB/308(First Notice) issued previously.
- Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, does apply, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93bis.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
17 December 2009 (17.12.2009)

AU, AZ, BY, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KP, KR, MD, MK, MY, MZ, NA, NG, PG, RU, SY, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

- The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, does apply, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93bis.1:

AE, AG, AL, AM, AO, AP, AT, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BZ, CA, CH, CL, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KM, KN, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LY, MA, ME, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PE, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TJ, TN, TR, TT, UA, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. TIME LIMITS for entry into the national phase

For the designated or elected Office(s) listed above, the applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be 30 MONTHS from the priority date.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated or elected Office(s) listed above. For regular updates on the applicable time limits (30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

DOCKETED ACTION	
☐ New	☐ Prev.
☒ N/A	☐ New Matter
INITIALS: <i>[Signature]</i>	

94

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail: pt04.pct@wipo.int



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY. DOCKET NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
61/060,646	06/11/2008		210	101226.00046		

CONFIRMATION NO. 7091

21832

MCCARTER & ENGLISH LLP
CITYPLACE I
185 ASYLUM STREET
HARTFORD, CT 06103

FILING RECEIPT



0C000000030985666

Date Mailed: 07/16/2008

Receipt is acknowledged of this provisional patent application. It will not be examined for patentability and will become abandoned not later than twelve months after its filing date. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections

Applicant(s)

Douglas D. Klendworth, West Chester, OH;
Kenneth W. Johnson, West Chester, OH;
Andreas Winter, Residence Not Provided;
Franz Langhauser, Residence Not Provided;

Power of Attorney:

Bryan Zerhusen--54566

If Required, Foreign Filing License Granted: 07/15/2008

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 61/060,646**

Projected Publication Date: None, application is not eligible for pre-grant publication

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS AND
USE THEREOF

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same

92

effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at <http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html>.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, <http://www.stopfakes.gov>. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with

respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign Assets Control, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

TO: ERIC E. GRONDAHL, ESQ. COMPANY: MCCARTER & ENGLISH, LL.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SEPTEMBER 25, 2009

500972075

PTAS

ERIC E. GRONDAHL, ESQ.
MCCARTER & ENGLISH, LLP
185 ASYLUM ST, CITYPLACE I
HARTFORD, CT 06103-3495UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENTTHE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF
THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS
AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER
REFERENCED BELOW.PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE
INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA
PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD
FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY
CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350.
PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE,
MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 09/25/2009

REEL/FRAME: 023283/0284
NUMBER OF PAGES: 2BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).
DOCKET NUMBER: 101226.00046/52

ASSIGNOR:

LUMMUS TECHNOLOGY INC.

DOC DATE: 09/22/2009

ASSIGNEE:

LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
GOTTLIEB-DAIMLER-STR.8
MANNHEIM, GERMANY 68165

SERIAL NUMBER: 61060646

FILING DATE: 06/11/2008

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING
CATALYSTS AND USE THEREOF

SERIAL NUMBER: 12482309

FILING DATE: 06/10/2009

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING
CATALYSTS AND USE THEREOF

95

ASSIGNMENT

This Assignment of Patent rights ("Assignment") is made this 22 day of September 2009, by and between Lummus Technology Inc., a corporation having an address and place of business at 1515 Broad Street, Bloomfield, New Jersey 07003-3096, UNITED STATES (the "Assignor"), and Lummus Novolen Technology GmbH (Germany), a corporation having an address and place of business at Gottlieb-Daimler-Str.8, 68165 Mannheim, GERMANY (the "Assignee").

WHEREAS, Assignor is the owner of all rights, title and interest throughout the world in certain inventions for which U.S. Patent Application No.: 61/060,646 has been filed on June 11, 2008; and U.S. Patent Application No.: 12/482,309 has been filed on June 10, 2009 (the "Applications");

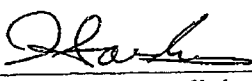
WHEREAS, Assignee desires to acquire from Assignor all aforesaid rights, title, and interest.

NOW, THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which are hereby acknowledged, Assignor hereby assigns and transfers to Assignee, its successors, assigns and legal representatives, the entire rights, title and interest in and to the Applications, including the full and exclusive right to any and all inventions described in said applications for the United States, its territorial possessions and all foreign countries as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by Assignor if this Assignment had not been made, and in and to any and all continuations, continuations-in-part, divisions, substitutes, reissues, reexaminations, and extensions thereof, and all other applications for Letters Patents relating thereto which have been or shall be filed in the United States, its territorial possessions and any foreign countries, and all rights, including all priority rights, under any of the international conventions, unions, agreements, acts, and treaties, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by Assignor if this Assignment had not been made; together with all claims for damages by reason of past infringement, with the right to sue for, and collect the same, for Assignee's own use and benefit, and for the use and benefit of Assignee's successors, assigns and other legal representatives;

AND FURTHER, Assignor hereby covenants with Assignee, its successors, assigns and legal representatives that no assignment, grant, mortgage, license or other agreement affecting the rights and property herein conveyed has been made to others by the Assignor, and that full right to convey the same as herein expressed is possessed by the Assignor.

IN WITNESS WHEREOF, Assignor, has caused this Assignment to be executed and delivered this 22 day of September, 2009.

Assignor:

By: 
Helion H. Sardinia
Title: General Manager, Lummus Technology Div.

ERIC E. GRONDAHL, ESQ. COMPANY: 185 ASYLUM STREET, CITYPLACE I

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



500691927A

OCTOBER 31, 2008

PTAS

ERIC E. GRONDAHL, ESQ.
185 ASYLUM STREET, CITYPLACE I
MCCARTER & ENGLISH, LLP
HARTFORD, CT 06103-3495

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 10/31/2008

REEL/FRAME: 021768/0189
NUMBER OF PAGES: 5

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).
DOCKET NUMBER: 101226.00046

ASSIGNOR:

KLENDWORTH, DOUGLAS D.

DOC DATE: 10/02/2008

ASSIGNOR:

JOHNSON, KENNETH W.

DOC DATE: 10/02/2008

ASSIGNOR:

WINTER, ANDREAS

DOC DATE: 10/06/2008

ASSIGNOR:

LANGHAUSER, FRANZ

DOC DATE: 10/06/2008

ASSIGNEE:

LUMMUS TECHNOLOGY, INC.
1515 BROAD STREET
BLOOMFIELD, NEW JERSEY 07003-3096

ds

021768/0189 PAGE 2

SERIAL NUMBER: 61060646

FILING DATE: 06/11/2008

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING
CATALYSTS AND USE THEREOF

ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

99

ASSIGNMENT

For good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we the undersigned,

Douglas D. Klendworth
9499 Gregg Drive
West Chester, Ohio 45069
U.S.A.

Kenneth W. Johnson
7386 Desert Springs Court
West Chester, Ohio 45069
U.S.A.

Andreas Winter
An den Brunnengaerten 3
67271 Neuleiningen
Germany

Franz Langhauser
Haagweg 18
67152 Ruppertsberg
Germany

(hereinafter, "Assignor"), who have created a certain invention for which an application for United States Letters Patent has been filed titled:

HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS AND USE THEREOF

(check one)

- ☐ for which the application for U.S. Letters Patent has been executed on even date herewith; or
- ☒ for which the application for U.S. Patent Application has been filed on June 11, 2008, Serial No. 61/060,646.

Do hereby sell, assign and transfer to:

Lummus Technology Inc.
1515 Broad Street
Bloomfield, New Jersey 07003-3096
United States of America

(hereinafter, "Assignee"), its successors, assigns, and legal representatives, the full and exclusive right to said invention and said application and to any and all inventions described in said application for the United States, its territorial possessions and all foreign countries, and the entire right, title and interest

100

in and to any and all Letters Patent which may be granted therefor in the United States, its territorial possessions and all foreign countries; and in and to any and all continuations-in-part, continuations, divisions, substitutes, reissues, extensions thereof, and all other applications for Letters Patent relating thereto which have been or shall be filed in the United States, its territorial possessions and/or any foreign countries, and all rights, together with all priority rights, under any of the international conventions, unions, agreements, acts, and treaties, including all future conventions, unions, agreements, acts, and treaties.

We authorize Assignee to apply for and receive Letters Patent for such protection in its own name, in the United States, its territorial possessions, and all foreign countries; and that, when requested to carry out in good faith the intent and purpose of this assignment, at the expense of said Assignee, but without charge to Assignee, its successors, assigns and legal representatives, the undersigned will execute all continuations-in-part, continuations, divisions, substitutes, reissues, and extensions thereof, execute all rightful oaths, assignments, powers of attorney and other papers, communicate to said Assignee, its successors, assigns, and legal representatives all facts known to the undersigned relating to said invention and the history thereof; and generally do everything possible which said Assignee, its successors, assigns or legal representatives shall consider desirable for aiding in securing, maintaining and enforcing proper patent protection for said invention and for vesting title to said invention and all applications for patents on said invention in said Assignee, its successors, assigns and legal representatives; and

Covenant with said Assignee, its successors, assigns and legal representatives that no assignment, grant, mortgage, license or other agreement affecting the rights and property herein conveyed has been made to others by the undersigned, and that full right to convey the same as herein expressed is possessed by the undersigned.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our signatures on the dates indicated below:

Signature of first inventor:

Douglas D. Klendworth
Douglas D. Klendworth

10/2/08
Date

Signature of second inventor:

Kenneth W. Johnson
Kenneth W. Johnson

10/2/08
Date

Signature of third inventor:

Andreas Winter

Date

Signature of fourth inventor:

Franz Langhauser

Date

END OF LISTING OF INVENTORS

ASSIGNMENT

For good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we the undersigned,

Douglas D. Klendworth
9499 Gregg Drive
West Chester, Ohio 45069
U.S.A.

Kenneth W. Johnson
7386 Desert Springs Court
West Chester, Ohio 45069
U.S.A.

Andreas Winter
An den Brunnengaerten 3
67271 Neuleiningen
Germany

Franz Langhauser
Haagweg 18
67152 Ruppertsberg
Germany

(hereinafter, "Assignor"), who have created a certain invention for which an application for United States Letters Patent has been filed titled:

**HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING
CATALYSTS AND USE THEREOF**

(check one)

- ☐ for which the application for U.S. Letters Patent has been executed on even date herewith; or
- ☒ for which the application for U.S. Patent Application has been filed on June 11, 2008, Serial No. 61/060,646.

Do hereby sell, assign and transfer to:

Lummus Technology Inc.
1515 Broad Street
Bloomfield, New Jersey 07003-3096
United States of America

(hereinafter, "Assignee"), its successors, assigns, and legal representatives, the full and exclusive right to said invention and said application and to any and all inventions described in said application for the United States, its territorial possessions and all foreign countries, and the entire right, title and interest

in and to any and all Letters Patent which may be granted therefor in the United States, its territorial possessions and all foreign countries; and in and to any and all continuations-in-part, continuations, divisions, substitutes, reissues, extensions thereof, and all other applications for Letters Patent relating thereto which have been or shall be filed in the United States, its territorial possessions and/or any foreign countries, and all rights, together with all priority rights, under any of the international conventions, unions, agreements, acts, and treaties, including all future conventions, unions, agreements, acts, and treaties.

We authorize Assignee to apply for and receive Letters Patent for such protection in its own name, in the United States, its territorial possessions, and all foreign countries; and that, when requested to carry out in good faith the intent and purpose of this assignment, at the expense of said Assignee, but without charge to Assignee, its successors, assigns and legal representatives, the undersigned will execute all continuations-in-part, continuations, divisions, substitutes, reissues, and extensions thereof, execute all rightful oaths, assignments, powers of attorney and other papers, communicate to said Assignee, its successors, assigns, and legal representatives all facts known to the undersigned relating to said invention and the history thereof; and generally do everything possible which said Assignee, its successors, assigns or legal representatives shall consider desirable for aiding in securing, maintaining and enforcing proper patent protection for said invention and for vesting title to said invention and all applications for patents on said invention in said Assignee, its successors, assigns and legal representatives; and

Covenant with said Assignee, its successors, assigns and legal representatives that no assignment, grant, mortgage, license or other agreement affecting the rights and property herein conveyed has been made to others by the undersigned, and that full right to convey the same as herein expressed is possessed by the undersigned.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our signatures on the dates indicated below:

Signature of first inventor:

Douglas D. Klendworth

Date

Signature of second inventor:

Kenneth W. Johnson

Date

Signature of third inventor:

Andreas Winter

Date

Signature of fourth inventor:

Franz Langhauser

Date

END OF LISTING OF INVENTORS

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To: ERIC E. GRONDAHL
MCCARTER & ENGLISH, LLP
CITYPLACE I
185 ASYLUM STREET
HARTFORD, CT 06103-3495

Date of mailing
(day/month/year)

24 JUL 2009

Applicant's or agent's file reference
101226.00052 PCT

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US 09/46945

International filing date (day/month/year)

10 June 2009 (10.06.2009)

Priority date (day/month/year)

11 June 2008 (11.06.2008)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

IPC(8) - B01J 27/138 (2009.01)

USPC - 502/226

Applicant LUMMUS TECHNOLOGY INC.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Date of completion of this opinion

10 July 2009 (10.07.2009)

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (April 2007)

104

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 09/46945

Box No. 1 Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed.
 - ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a)).
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing
 - ☐ contained in the international application as filed
 - ☐ filed together with the international application in electronic form
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

105

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US 09/46945

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	33	YES
	Claims	1-32	NO
Inventive step (IS)	Claims	none	YES
	Claims	1-33	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-33	YES
	Claims	none	NO

2. Citations and explanations:

Claims 1-32 lack novelty under PCT Article 33(2) as anticipated by US 2006/0046927 A1 to Klendworth, et al. (hereinafter 'Klendworth').

As per Claim 1, Klendworth discloses a process for producing a Ziegler-Natta catalyst for polymerization of olefins (para [0004]), comprising the steps of:
a. combining $MgCh \cdot xROH$, wherein x equals from about 1.5 to about 6.0, with a transition metal compound in a reactor at a temperature of between about -30.C and +40.C (para [0014]-[0017], [0056], and [0057]);
b. heating the mixture in the reactor to a temperature of between about 30.C to about 100.C (para [0017]);
c. concurrent with the heating in step (b), or following reaching the temperature of step (b), adding an internal electron donor to the mixture in the reactor (para [0031]);
d. heating the resulting mixture to at least about 80.C and holding the resulting mixture at that temperature for about 1 to 2 hours to produce a precatalyst (para [0031]);
e. cooling the mixture containing the pre-catalyst to room temperature (20.C) and filtering the mixture to obtain the solid pre-catalyst component (para [0034]. See incorporated by reference US 6,034,023, col 6, ln 1-22);
f. extracting the pre-catalyst with a mixture of an organic solvent and a transition metal at temperature of at least 100.C for 1-5 hours (para [0034]);
g. cooling the catalyst to room temperature (20.C), washing the catalyst several times with a hydrocarbon solvent and drying the catalyst under vacuum and/or elevated temperature of 30 -100.C (para [0035] and [0071]).

As per Claim 2, Klendworth further discloses that ROH is an alcohol or a mixture of at least two different alcohols, with R being a linear, cyclic or branched hydrocarbon unit with 1-10 carbon atoms (para [0056] and [0057]. See ethanol and branched or linear hydrocarbon with 1 to 8 carbon atoms.).

As per Claim 3, Klendworth further discloses that ROH is a mixture of at least two different alcohols, with R being a linear, cyclic or branched hydrocarbon unit with 1-10 carbon atoms (para [0056] and [0057]. See ethanol and branched or linear hydrocarbon with 1 to 8 carbon atoms.).

As per Claim 4, Klendworth further discloses that ROH is ethanol or a mixture of ethanol and a higher alcohol with R being a linear, cyclic or branched hydrocarbon unit with 3-10 carbon atoms (para [0056] and [0057]. See ethanol and branched or linear hydrocarbon with 1 to 8 carbon atoms.).

As per Claim 5, Klendworth further discloses that ROH is ethanol or a mixture of ethanol and a higher alcohol with R being a linear, cyclic or branched hydrocarbon unit with 4-10 carbon atoms (para [0056] and [0057]. See ethanol and branched or linear hydrocarbon with 1 to 8 carbon atoms.).

As per Claim 6, Klendworth further discloses that ROH is a mixture of ethanol and butanol, hexanol, heptanol or octanol (para [0056]. See mixtures of two or more of the alcohols.).

As per Claim 7, Klendworth further discloses that ROH is ethanol (para [0056]).

As per Claim 8, Klendworth further discloses that x is a value of about 2.5 to about 4.0 (para [0015]).

As per Claim 9, Klendworth further discloses that x is a value of about 2.95 to about 3.35 (para [0015]).

As per Claim 10, Klendworth further discloses that the transition metal compound is $TiCl_4$ and ROH is ethanol or a mixture of ethanol and a higher alcohol with R being a linear, cyclic or branched hydrocarbon unit with 3-10 carbon atoms (para [0047], [0056], and [0057]).

As per Claim 11, Klendworth further discloses that the transition metal compound is $TiCl_4$ and ROH is ethanol (para [0047] and [0056]).

As per Claim 12, Klendworth further discloses that the extraction step f) is accomplished using the Soxhlet extraction method (para [0074]).

continued on Continuation Sheet

106

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 09/46945

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of:
Box V.2., Citations and explanations:

As per Claim 13, Klendworth further discloses that the reactor temperature for the combination of the MgCh-xROH and the transition metal compound is at a temperature of about -10.C to +10.C (para [0074]).

As per Claim 14, Klendworth further discloses that the transition metal compound is TiCl₄ (para [0047]).

As per Claim 15, Klendworth further discloses that the internal electron donor is one or more members selected from the group consisting of diesters, substituted cycloalkane, 1,2 dicarboxylic acids, monoesters of substituted benzophenone 2-carboxylic acids, substituted benzophenone 3-carboxylic acids, non-substituted and substituted (C1-C10 alkyl)-1,3-propane diethers, derivatives of carboxylic acid, derivatives of phthalic acid and derivatives of succinates (para [0053]. See non-substituted and substituted (C1-C10 alkyl)-1,3-propane diethers.).

As per Claim 16, Klendworth further discloses that the internal electron donor is one or more members selected from the group of diisobutylphthalate (D-i-BP), di-n-butylphthalate (D-n-BP), diisooctylphthalate, di-2-ethylhexylphthalate, and diisononylphthalate (para [0061]. See dibutyl and dioctyl phthalates.).

As per Claim 17, The process of claim 1, wherein the mixture of step (a) is allowed to react for approximately 2 minutes to approximately 300 minutes before proceeding with the heating of step (b) (para [0017]).

As per Claim 18, Klendworth further discloses that the resulting mixture of step (d) is heated to a temperature from about 100.C to about 135.C (para [0017]).

As per Claim 19, Klendworth further discloses that the resultant mixture of step (d) is held at the temperature of claim 18 from about one hour to about four hours (para [0017]).

As per Claim 20, Klendworth further discloses that the organic solvent of step (f) is an aliphatic or aromatic hydrocarbon (para [0034]).

As per Claim 21, Klendworth further discloses that the organic solvent of step (f) is an aromatic hydrocarbon (para [0034]).

As per Claim 22, Klendworth further discloses that the organic solvent of step (f) is ethylbenzene (para [0034]).

As per Claim 23, Klendworth further discloses that the volume ratio of TiCl₄ and ethylbenzene is about 30:70 and the extraction time is 1-5 hours at a temperature of at least 100.C (para [0034] and [0047]).

As per Claim 24, Klendworth further discloses that the volume ratio of TiCl₄ and ethylbenzene is about 20:80 and the extraction time is 1-4 hours at 100-135.C (para [0034]).

As per Claim 25, Klendworth further discloses that the volume ratio of TiCl₄ and ethylbenzene is about 10:90 and the extraction time is 1-3 hours at 120-130.C (para [0034]).

As per Claim 26, Klendworth further discloses that a portion of the ROH is removed from the MgCl₂ support by de-alcoholation prior to reacting with the transition metal compound (para [0044]).

As per Claim 27, Klendworth further discloses that the Mg/Ti molar ratio is between about 1: 100 and about 1:5 (para [0031] and [0041]).

As per Claim 28, Klendworth further discloses that the Mg/Ti molar ratio is between about 1:50 and about 1:8 (para [0031] and [0041]).

As per Claim 29, Klendworth further discloses that the Mg/Ti molar ratio is between about 1:25 and about 1:9 (para [0031] and [0041]).

As per Claim 30, Klendworth further discloses that the molar ratio of DBP/Mg is between about 0.12 to about 0.15 (para [0055]).

As per Claim 31, Klendworth discloses a process for producing a catalyst for polymerization of olefins (para [0004]), comprising the steps of:

- combining MgCh-xEtOH, wherein x is about 3.0 to about 3.3 with TiCl₄ in a reactor at a temperature of between about -10.C and +10.C (para [0014]-[0017], [0056], and [0057]);
- heating the mixture in the reactor to a temperature of about 40.C-90.C (para [0017]);
- adding D-i-BP to the mixture in the reactor (para [0051]);
- heating the resulting mixture to about 100.C -110.C and holding the resulting mixture at that temperature for about 1 hour to 2 hours to produce a pre-catalyst (para [0031]);
- cooling the mixture containing the pre-catalyst to room temperature (20.C) and filtering the mixture to obtain the solid pre-catalyst component (para [0034]. See incorporated by reference US 6,034,023, col 6, ln 1-22);
- extracting the pre-catalyst using Soxhlet extraction with a mixture of ethylbenzene as organic solvent and TiCl₄ as the transition metal at a temperature of 120-130.C for 1-3 hours (para [0034] and [0044]);
- washing the catalyst several times with a solvent containing hexane or heptane and drying the catalyst under vacuum and/or elevated temperature of 30 -100.C (para [0073]).

continued on Supplemental Box

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US 09/46945

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of:
Continuation Sheet, Citations and explanations:

As per Claim 32, Klendworth discloses a process for the polymerization of olefins of formula $\text{CH}_2=\text{CHR}_1$, in which R_1 is hydrogen or a hydrocarbon radical having 1-12 carbon atoms carried out in the presence of a catalyst produced by the process of claim 1 or claim 31 (para [0062]).

Claim 33 lacks an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over Klendworth.

As per Claim 33, Klendworth teaches the catalyst produced by the process of either claim 1 or claim 31 as described above, but does not specifically teach catalyst having a bulk polymerization activity for polypropylene of greater than 60 kg polypropylene/g-cat hour. However, Klendworth teaches substantially identical catalyst materials used for substantially identical polypropylene made in a substantially identical process and thus the bulk catalytic polymerization activity for polypropylene of greater than 60 kg polypropylene/g-cat hour would have been obvious to one of skill in the art.

Claims 1-33 have industrial applicability as defined by PCT Article 33(4) because the subject matter can be made or used in industry.

108

TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES

De: AUTORIDAD INTERNACIONAL DE EXAMINACIÓN PRELIMINAR

A: ERIC E. GRONDAHL MCCARTER & ENGLISH, LLP Cityplace I 185 Asylum Street Hartford, CT 06103-3495	PCT OPINION ESCRITA (PCT Regla 43bis.1)	
	Fecha de Envío (día/mes/año) ver formato PCT/ISA/210 (segunda hoja)	
	RESPUESTA VENCE dentro de 2 meses Vea el párrafo 2 abajo	
Referencia del solicitante o agente Ver formato 101226.00052PCT	Fecha de presentación internacional (día/mes/año)	Fecha de prioridad (día/mes/año)
Solicitud Internacional No. PCT/US2009/048945	10 de junio de 2009	11 de junio de 2008
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC IPC (8) – B01J 27/138 (2009.01) USPC – 502/226		
Solicitante LUMMUS TECHNOLOGY INC.		

1. Este opinión contiene indicaciones relacionadas con los siguientes puntos:

I. ☒ Base de la opinion

II. ☐ Prioridad

III. ☐ El no-establecimiento de opinión en relación con la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial

IV. ☐ Falta de unidad de invención

V. ☒ Declaración motivada conforme a la Regla 43bis.1 (a)(i) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citaciones y explicaciones que soportan dicha declaración

VI. ☐ Ciertos documentos citados

VII. ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional

VIII. ☐ Ciertas observaciones en la solicitud internacional

2. SIGUIENTE ACCIÓN

Si una solicitud de examen preliminar internacional es hecha, esta opinión será usualmente considerada como una opinión escrita de la autoridad del examen preliminar internacional. Sin embargo, esto no aplica si el solicitante escoge otra autoridad como IPEA y la escogida IPEA ha notificado a la oficina internacional bajo la regla 66.1 bis (b) que opiniones escritas de la autoridad de búsqueda internacional no serán considerados.

En esta opinión, como se indica arriba, será considerada como una opinión escrita de la IPEA, el solicitante es invitado a presentar a la IPEA una respuesta escrita junto con, si fuera apropiado, modificaciones antes de la expiración de tres meses desde la fecha de envío del formato PCT/ISA/220 o antes de la expiración de 22 meses de la fecha de prioridad, cualquiera que expire con posterioridad.

Para opciones adicionales, ver formato PCT/ISA/220.

3. Para opciones adicionales ver notas de la formato PCT/ISA/220.

Nombre y dirección de la autoridad encargada del examen preliminar internacional: Comisionado de Patentes P.O.Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax:+571-273-3201	Fecha de finalización de esta opinión 10 d julio de 2009	Oficial Autorizado/ Examinador LEE, W. Young Teléfono No.: +571272-7774
---	---	--

I. BASE DEL INFORME

1. En relación con el **idioma**, esta opinión ha sido establecida con base en la solicitud internacional como fue presentada, a menos que se indique lo contrario en este ítem.

X Esta opinión fue establecida con base en la traducción de la lengua original al siguiente idioma _____, que es el idioma de traducción prescrito para los presupuestos de la búsqueda internacional. (bajo las reglas 12. 3 y 23.1 (b)).

2. La opinión ha sido establecida teniendo en cuenta la rectificación de un error autorizado por o notificado a la autoridad bajo la regla 91 (regla 43bis.1(a)).

3. Respecto a cualquier secuencia **nucleótido y/o aminoácido** revelado en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional fue llevado a cabo con base en la lista de secuencias:

a. tipo de material

_____ lista de secuencias.

_____ tabla relacionada con la lista de secuencias.

b. formato del material.

_____ en formato escrito.

_____ en formato de computador leíble.

c. tiempo de presentación

_____ contenido en la solicitud internacional como fue presentado.

_____ presentado con la solicitud internacional en computador y leíble a computador.

_____ allegado subsiguientemente a esta autoridad para los propósitos de la búsqueda.

4. _____ En adición, en caso de que haya mas de una copia o versión de la lista de secuencias o/y tabla relacionada presentada, las requeridas opiniones relacionadas con que la información en la subsiguiente o adicionales copias son idénticas de aquellas de la solicitud como fue presentada y que no van mas allá de la solicitud como fue presentada, fueron proporcionadas.

5. Comentarios adicionales:

V. Declaración motivada conforme a la Regla 43bis.1 (a)(i) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha declaración

1. Declaración

Novedad (N)	SI:	Reivindicaciones	33
	NO:	Reivindicaciones	1-32
Nivel inventivo (IS)	SI:	Reivindicaciones	
	NO:	Reivindicaciones	1-33
Aplicación Industrial (IA)	SI:	Reivindicaciones	
	NO:	Reivindicaciones	

2. Citaciones y explicaciones

Las reivindicaciones 1-32 carecen de novedad conforme al Artículo 33(2)PCT como se anticipa por la Patente Estadounidense 2006/0046927 A1 otorgada a Klendworth, et. al (en adelante "Klendworth").

Según la Reivindicación 1, Klendworth describe un proceso para producir un catalizador Ziegler-Natta para polimerización de olefinas (párrafo [0004]), que comprende las etapas de:

- combinar $MgCl_2 \cdot xROH$, en donde x es igual a aproximadamente 1.5 a aproximadamente 6.0, con un compuesto de metal de transición en un reactor a una temperatura de entre aproximadamente $-30^{\circ}C$ y $+40^{\circ}C$ (párrafo [00014]-[0017], [0056] y [0057]);
- calentar la mezcla en el reactor a una temperatura de entre aproximadamente $30^{\circ}C$ a aproximadamente $100^{\circ}C$ (párrafo [0017]);
- simultáneamente con el calentamiento en la etapa (b), o luego de alcanzar la temperatura de la etapa (b), agregar un donante de electrón interno a la mezcla en el reactor (párrafo [0031]);
- calentar la mezcla resultante a por lo menos aproximadamente $80^{\circ}C$ y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante aproximadamente 1 a 2 horas para producir un precatalizador (párrafo [0031]);
- enfriar la mezcla que contiene el precatalizador a temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) y filtrar la mezcla para obtener el componente de precatalizador sólido (párrafo [0034], Ver la Patente Estadounidense 6,034,023, columna 6, línea 1-22 incorporada como referencia);

\\

f. extraer el precatalizador con una mezcla de un disolvente orgánico y un metal de transición a una temperatura de por lo menos 100° C durante 1-5 horas (párrafo [0034]);

g. enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20° C), lavar el catalizador varias veces con un disolvente de hidrocarburo y secar el catalizador bajo vacío y/o temperatura elevada de 30-100° C (párrafo [0035] y [0031])

Según la Reivindicación 2, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono (párrafo [0056] y [0057], ver etanol e hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono).

Según la Reivindicación 3, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono (párrafo [0056] y [0057], vea el etanol y el hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono).

Según la Reivindicación 4, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono (párrafo [0056] y [0057]. Vea el etanol y el hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono).

Según la Reivindicación 5, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 4 a 10 átomos de carbono (párrafo [0056] y [0057]. Vea el etanol y el hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono).

Según la Reivindicación 6, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es una mezcla de etanol y butanol, hexanol, heptanol u octanol (párrafo [0056]. Vea mezclas de dos o más de los alcoholes).

Según la Reivindicación 7, Klendworth describe adicionalmente que el ROH es etanol (párrafo [0056]).

Según la Reivindicación 8, Klendworth describe adicionalmente que el x es un valor de aproximadamente 2.5 a aproximadamente 4.0 (párrafo [0015]).

Según la Reivindicación 9, Klendworth describe adicionalmente que el x es un valor de aproximadamente 2.95 a aproximadamente 3.35 (párrafo [0015]).

112

Según la Reivindicación 10, Klendworth describe adicionalmente que el compuesto de metal de transición es TiCl_4 y el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol mayor siendo R una unidad de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono (párrafos [0047], [0056] y [0057]).

Según la Reivindicación 11, Klendworth describe adicionalmente que el compuesto de metal de transición es TiCl_4 y el ROH es etanol (párrafo [0047] y [0056]).

Según la Reivindicación 12, Klendworth describe adicionalmente que la etapa de extracción f) se logra utilizando el método de extracción Soxhlet (párrafo [0074]).

Según la Reivindicación 13, Klendworth describe adicionalmente que la temperatura del reactor para la combinación del $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ y el compuesto de metal de transición es una temperatura de aproximadamente -10°C a $+10^\circ \text{C}$ (párrafo [0074]).

Según la Reivindicación 14, Klendworth describe adicionalmente que el compuesto de metal de transición es TiCl_4 (párrafo [0047]).

Según la Reivindicación 15, Klendworth describe adicionalmente que el donante de electrón interno tiene uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste de diésteres, cicloalcano sustituido, ácidos 1,2-dicarboxílicos, monoésteres de ácidos benzofenona 2- carboxílicos sustituidos, ácidos benzofenona 3- carboxílicos sustituidos, diéteres (alquilo C1-C10)-1,3-propano sustituidos y no sustituidos, derivados de ácido carboxílico, derivados de ácido ftálico y derivados de succinatos (párrafo [0053]. Vea diéteres (alquilo C1-C10)-1,3-propano sustituidos y no sustituidos).

Según la Reivindicación 16, Klendworth describe adicionalmente que el donante de electrón interno tiene uno o más miembros seleccionado del grupo de di-isobutilftalato (D-i-BP), di-n-butilftalato (D-n-BP), diisooctilftalato, di-2-etil hexilftalato, y diisononilftalato (párrafo [0061]. Vea dibutil y dioctil ftalatos).

Según la Reivindicación 17. El proceso de la Reivindicación 1 en donde la mezcla de la etapa (a) se deja reaccionar durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 300 minutos antes de proceder con el calentamiento de la etapa (b) (párrafo [0017]).

Según la Reivindicación 18, Klendworth describe adicionalmente que la mezcla resultante de la etapa (d) se calienta a una temperatura de aproximadamente 100° C a aproximadamente 135° C (párrafo [0017]).

Según la Reivindicación 19, Klendworth describe adicionalmente que la mezcla resultante de la etapa (d) se mantiene a la temperatura de la reivindicación 18 de aproximadamente una hora a aproximadamente cuatro horas (párrafo [0017]).

Según la Reivindicación 20, Klendworth describe adicionalmente que el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo alifático o aromático (párrafo [0034]).

Según la Reivindicación 21, Klendworth describe adicionalmente que el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo aromático (párrafo [0034]).

Según la Reivindicación 22, Klendworth describe adicionalmente que el disolvente orgánico de la etapa (f) es etilbenceno (párrafo [0034]).

Según la Reivindicación 23, Klendworth describe adicionalmente que la relación de volumen del TiCl_4 y etilbenceno es aproximadamente 30:70 y el tiempo de extracción es 1-5 horas a una temperatura de por lo menos 100° C (párrafo [0034] [0047]).

Según la Reivindicación 24, Klendworth describe adicionalmente que la relación de volumen de TiCl_4 y etilbenceno es de aproximadamente 20:80 y el tiempo de extracción es 1-4 horas a 100-135° C (párrafo [0034]).

Según la Reivindicación 25, Klendworth describe adicionalmente que la relación de volumen de TiCl_4 y etilbenceno es de aproximadamente 10:90 y el tiempo de extracción es 1-3 horas a 120-130° C (párrafo [0034]).

Según la Reivindicación 26, Klendworth describe adicionalmente que una porción del ROH se remueve del soporte MgCl_2 soportado por la desalcoholización antes de reacción con el compuesto de metal de transición (párrafo [0044]).

Según la Reivindicación 27, Klendworth describe adicionalmente que la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 1:5 (párrafo [0031] y [0041]).

Según la Reivindicación 28, Klendworth describe adicionalmente que la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 1:8 (párrafo [0031] y [0041]).

Según la Reivindicación 29, Klendworth describe adicionalmente que la relación molar de Mg/Ti está entre aproximadamente 1:25 y aproximadamente 1:9 (párrafo [0031] y [0041]).

Según la Reivindicación 30, Klendworth describe adicionalmente que la relación molar de DBP/Mg está entre aproximadamente 0.12 a aproximadamente 0.15 (párrafo [0055]).

Según la Reivindicación 31, Klendworth describe Un proceso para producir un catalizador para polimerización de olefinas (párrafo [0004]) que comprende las etapas de:

- a. combinar $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$, en donde x es aproximadamente 3.0 a aproximadamente 3.3 con TiCl_4 en un reactor a una temperatura de entre aproximadamente -10°C y $+10^\circ\text{C}$ (párrafo [0014]-[0017] y [0056]-[0057]);
- b. calentar la mezcla en el reactor a una temperatura de aproximadamente 40°C - 90°C (párrafo [0017]).
- c. agregar D-i-BP a la mezcla en el reactor (párrafo [0051]);
- d. calentar la mezcla resultante a aproximadamente 100°C - 110°C y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora a 2 horas para producir un precatalizador (párrafo [0031]);
- e. enfriar la mezcla que contiene el precatalizador a temperatura ambiente (20°C) y filtrar la mezcla para obtener el componente de precatalizador sólido (párrafo [0034]. Vea la Patente Estadounidense 6,034,023, columna 6, línea 1-22 incorporada como referencia);
- f. extraer el precatalizador utilizando extracción Soxlet con una mezcla de etilbenceno como disolvente orgánico y TiCl_4 como el metal de transición a una temperatura de 120 - 130°C durante 1-3 horas (párrafo [0034] y [0044]);
- g. lavar el catalizador varias veces con un disolvente que contiene hexano o heptano y secar el catalizador bajo vacío y/o temperatura elevada de 30 - 100°C (párrafo [0073]).

Según la Reivindicación 32, Klendworth describe un proceso la polimerización de olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}_1$, en el que R_1 es hidrógeno o un hidrocarburo radical que tiene 1 a 12 átomos de carbono llevados en la presencia de un catalizador producido por los procesos de la reivindicación 1 o reivindicación 31 (párrafo [0062]).

La Reivindicación 33 le falta nivel inventivo de acuerdo con el Artículo 33(3)PCT por ser obvia sobre Klendworth.

Según la Reivindicación 33, Klendworth enseña el catalizador producido por el proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 31 como se describió anteriormente pero no enseña específicamente catalizadores que

tengan una actividad de polimerización a granel para polipropileno de más de 60 kg de polipropileno/g-cat hora.

Sin embargo, Klendworth enseña materiales de catalizador sustancialmente idénticos para polipropileno sustancialmente idéntico hecho en un proceso sustancialmente idéntico y así la actividad de polimerización catalítica a granel para de más de 60 kg de polipropileno/g-cat hora habría sido obvia para un experto en la técnica.

Las reivindicaciones 1-33 tiene aplicabilidad industrial como se lo define el Artículo 33(4)PCT ya que la materia objeto se puede hacer o utilizar en la industria

Forma PCT/ISA/237 (Casilla V) (Abril 2007)



No. 10-151506-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:26:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 116

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

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

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	10 151506
	Solicitud internacional	PCT/US2009/046945
	Fecha inicio fase nacional	11/01/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	0 2 2 0 2

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 el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. 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.

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 151506


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (E)

11 FEB. 2011

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