

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-095709- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 16:46:46 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I/II Eve: 378 FASE NACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 149**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT****ENTRADA EN FASE NACIONAL**

10 oct 2008

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **NOVOLEN TECHNOLOGY
HOLDINGS C.V.**sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Países Bajos.Dirección: Oostduinlann 75,
2596 JJ The Hague,
Países BajosDomicilio: The Hague,
Países Bajos**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Douglas, D. KLENDWORTH**

9499 Gregg Drive,

West Chester,

Ohio 45069,

Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2007/005744Fecha: 8 de marzo de 2007Publicación Internacional No. WO 2007/106348 A3Fecha: 20 de septiembre de 2007

6

Título (54)**CATALIZADOR ZIEGLER-NATTA CON DONANTE GENERADO IN SITU**

7

Clasificación Internacional (51) C08F 010/000

8

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐US10 de marzo de 200611/373,003

9

Comprobante de pago No.: 08-71,359**Fecha:** 8 de septiembre de 2008

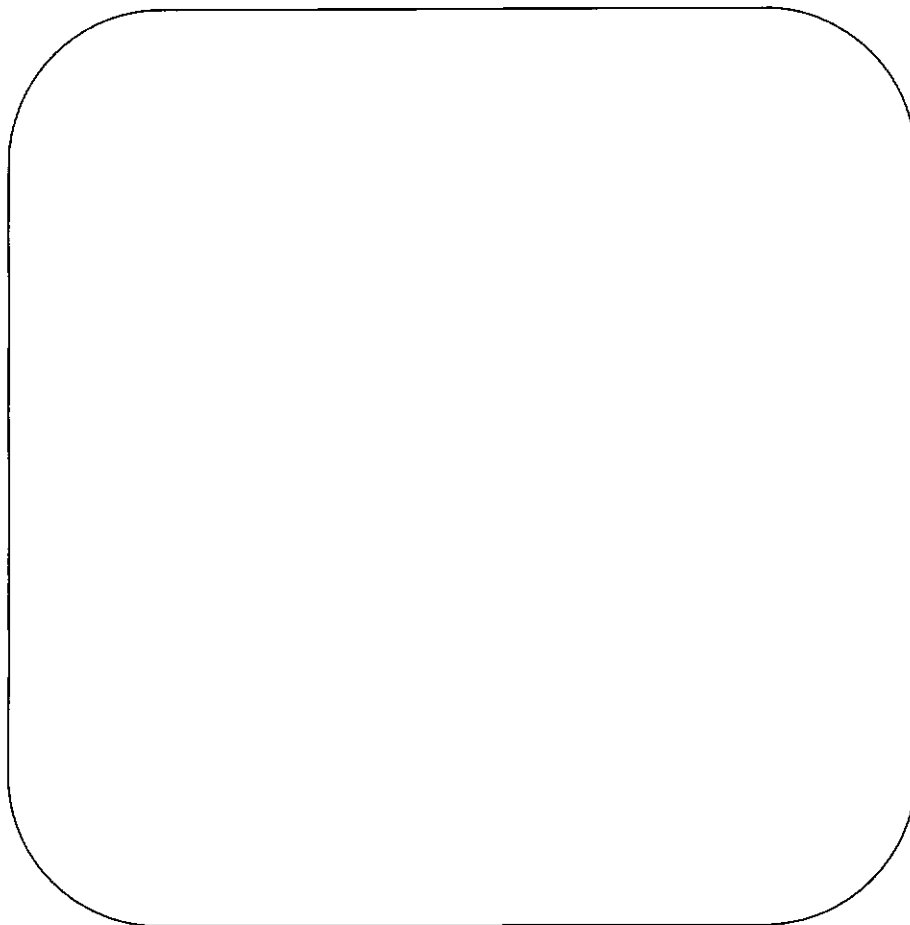
2/2

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:EMILIO FERRERO**FIRMA :**

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/106348 A3

Descripción:

Páginas 46 en el idioma original

Páginas 57 en español

Reivindicaciones: Número (s) 40

Figuras: Número (s)

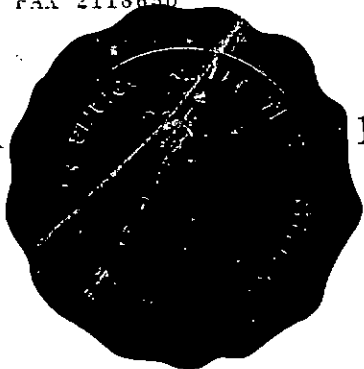
2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, S - COLOMBIA



179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER**REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY**

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V.

domiciliado (s) en/of Oostduinlaan 75,
2596 JJ's The Hague, Netherlands, hereby ratify the patent

application No. 04.091.272 filed by **EMILIO FERRERO** on September 14, 2004 and

por el presente nombramos a **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555 y **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tiene de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555 and **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos, acciones y procesos que promovamos o se nos

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetative varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name, domicile, voluntary cancellation and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit

85

2118650

romuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan
ustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del
roceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
gentes officiosos.

the facts of the case. desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by
representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this Sept. 22, 2004

en/in The Hague

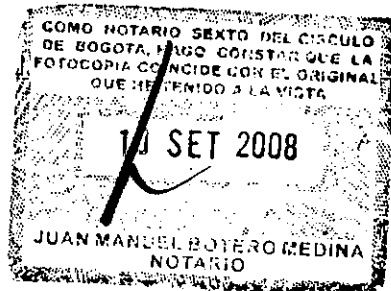
por/by Adrianus Cornelis Maria van Gaalen

Novolen Technology Holdings

Firma

Signature

A.C.M. van Gaalen
Financial Manager



66

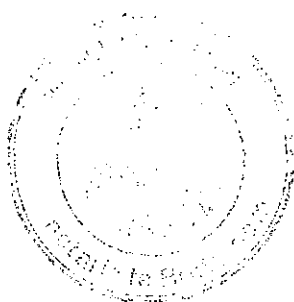
2118650

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
_____ es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____
de la compañía _____
_____ sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____
_____ que la dirección de dicha compañía es _____
_____ que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.
_____ todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
_____ dado y firmado en _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of Adrianus Cornelis Maria van Gaalen
is authentic, that the signatory currently acts in the position of _____
holder of a power of attorney
of the company Novolen Technology Holdings C.V.
_____ a company currently existing and organized under the laws of _____
The Netherlands
_____ that the address is Oostduinlaan 75
2596 JJ The Hague (The Netherlands)
_____ and that the signatory has the power to grant this document.
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.
Given and signed in Rotterdam (The Netherlands)
On 30 September 2004.



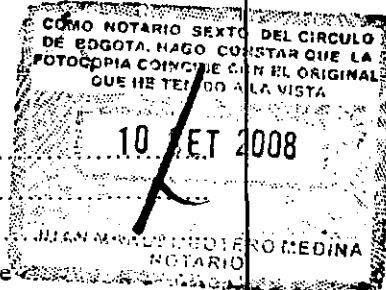

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
2. This public document
3. has been signed by
4. acting in the capacity of
5. bears the seal/stamp of

Certified

6. at
7. the
8. by
9. No.
10. Seal/stamp
10. Signature



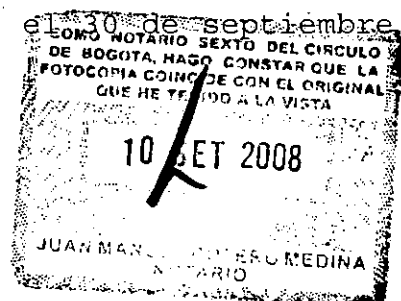
177

TRADUCCIÓN OFICIAL NÚMERO 275/2004 REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA, DE LOS SELLOS Y AUTENTICACIONES QUE APARECEN EN EL DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN, RATIFICACIÓN Y PODER OTORGADO POR NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V. DOMICILIADA EN OOSTDUINLAAN 75, 2596 JJ'S THE HAGUE, NETHERLANDS, POR EL CUAL RATIFICAN LA SOLICITUD DE PATENTE 04.091.272 PRESENTADA POR EMILIO FERRERO EL 14 DE SEPTIEMBRE DE 2004 Y QUE IGUALMENTE OTORGA PODER A LOS DOCTORES EMILIO FERRERO. TPA 31929, GONZALO PERDOMO, TPA 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y GERMÁN CAVELIER, TPA 832. Dado y firmado hoy 22 de septiembre de 2004 en LA HAYA por ADRIANUS CORNELIS MARIA VAN GAALEN, NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS.

FIRMADO : A.C.M VAN GAALEN, GERENTE FINANCIERO.

CERTIFICADO NOTARIAL en inglés y en español para certificar la firma precedente de Adrianus Cornelis María van Gaalen, apoderada de la empresa Novolen Technology Holdings C.V, compañía constituida y organizada bajo las leyes de Holanda, que su domicilio es en Oostduinlaan 75, 2596 JJ La Haya, Países Bajos.

Expedido y firmado en Rotterdam, Holanda, el 30 de septiembre de 2004. Firma ilegible: notario público.



APOSTILLA:

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. HOLANDA

Este documento público

2. ha sido firmado por W.F.O. Stricker

28

3. quien actúa en su calidad de notario
4. lleva el sello de W.F.O Stricker, Rotterdam

CERTIFICADO

5. en Rotterdam
6. el primero de octubre de 2004
7. por el Secretario de la corte de distrito
8. Número 149210 ✓

9. Sello:

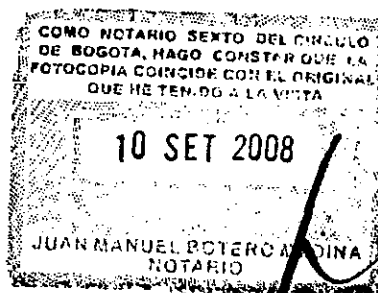
10. Firma: ilegible.

COLO-14438-841-001-7

WPCL002G ID 6133

Bogotá, 28 de octubre de 2004.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Notario
TRADICION - CREDITO
BOGOTÁ - BOGOTÁ - BOGOTÁ
Edu. 341 - Febrero de 1997



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 September 2007 (20.09.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/106348 A3

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/656 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/005744

(22) International Filing Date: 8 March 2007 (08.03.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/373,003 10 March 2006 (10.03.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): NOV-
OLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C.V. [NL/NL];
Oostduinlann 75, NL-2596 JJ The Hague (NL).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): KLENDWORTH,
Douglas, D. [US/US]; 9499 Gregg Drive, West Chester,
OH 45069 (US).

(74) Agents: CALDERONE, Adrian, T. et al.; DILWORTH
& BARRESE, LLP, 333 Earle Ovington Boulevard, Union-
dale, NY 11553 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
28 February 2008

WO 2007/106348 A3

(54) Title: ZIEGLER-NATTA CATALYST WITH IN SITU-GENERATED DONOR

(57) Abstract: In one aspect, the invention relates to a method for producing a polymerization catalyst, the method comprising:
(a) providing a catalyst support material comprising a magnesium component bound or complexed to a metal oxide component, the
magnesium component being either a magnesium (Y) component wherein Y is an alkoxide group or amido group, or an alcohol-ad-
ducted magnesium halide component; (b) reacting the magnesium component with one or more silane halide compounds to provide
a modified catalyst support material containing in situ-generated alkoxysilane or amidosilane electron donor compounds; (c) com-
bining the modified catalyst support material with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst
precursor; and d) combining the catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds. In another
aspect, the invention relates to a method for polymerizing one or a combination of olefins by contacting the one or combination of
olefins with the above polymerization catalyst under polymerization conditions.

10/10

ZIEGLER-NATTA CATALYST WITH IN SITU-GENERATED DONOR

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to methods for producing polymerization catalysts, particularly Ziegler-Natta catalysts, as well as methods for using these catalysts in polymerization reactions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Ziegler-Natta catalysts are well known for their use in producing stereoregulated linear polymers from 1-alkene monomers. Some examples of stereoregulated linear polymers produced with the aid of Ziegler-Natta catalysts include linear unbranched polyethylene and isotactic and syndiotactic forms of polypropylene.

[0003] Typically, such catalysts include a trialkyl aluminum (e.g., triethyl aluminum) in combination with a catalytically active transition metal compound on a support. The support is typically a porous particulate support (e.g., silica or alumina) and a magnesium halide (e.g., $MgCl_2$). Generally, the Ziegler-Natta catalysts are small, solid particles, but soluble forms and supported catalysts have also been used.

[0004] The most commonly used transition metals include titanium and vanadium, most commonly as their $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , and VCl_3 complexes. One of the most preferred Ziegler-Natta catalysts has been titanium tetrachloride combined with triethylaluminum in a hydrocarbon solution. The titanium-aluminum catalysts are most suited for producing isotactic polymers while the vanadium-aluminum catalysts are most suited for producing syndiotactic polymers.

[0005] It is known that the activity and/or stereospecificity of Ziegler-Natta catalysts can be modified or improved by adding to the catalysts certain Lewis bases, also known as internal electron donors. Accordingly, Ziegler Natta polymerization catalysts nowadays typically include one or more internal electron donor compounds. See, for example, U.S. Patent No. 4,107,414 to Giannini et al. Some typical electron donors include, for example, the classes of di-n-alkylphthalates and dialkylalkoxysilanes.

[0006] The addition of an internal electron donor typically requires the subsequent addition of an external electron donor compound. The external electron donor compound is added during the course of the polymerization reaction.

[0007] The current need for adding appreciable quantities of electron donor compounds to the Ziegler-Natta catalyst presents a significant inconvenience. For example, the addition of electron donor compounds represents one or more additional steps in a commercial process. These additional process steps cause greater processing time as well as additional complication in process design.

[0008] Accordingly, there is a need for a method for producing such a polymerization catalyst wherein the benefits of an electron donor is provided but wherein the step of adding the electron donor is eliminated.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0009] These and other objectives, as will be apparent to those of ordinary skill in the art, have been achieved by providing a method for producing a polymerization catalyst containing one or more internal electron donor compounds generated *in situ* during production of the catalyst. The method comprises:

- (a) providing a catalyst support material comprising a magnesium component bound or complexed to a metal oxide component, the magnesium component being either

12/12

a magnesium(Y) component wherein Y is an alkoxide group or amido group, or an alcohol-adducted magnesium halide component, provided that when the magnesium component is the magnesium(Y) component then any magnesium halide component is excluded from the catalyst support material, and when the magnesium component is the alcohol-adducted magnesium halide component then a magnesium(Y) component and any organomagnesium component are excluded from the catalyst support material;

(b) reacting the magnesium component with one or more silane halide compounds to provide a modified catalyst support material by either:

(i) reacting the magnesium(Y) component with one or more silane halide compounds capable of converting the magnesium(Y) component to a magnesium halide component and capable of being converted to either one or more alkoxysilane electron donor compounds when Y is an alkoxide group or to one or more amidosilane electron donor compounds when Y is an amido group, or

(ii) reacting the alcohol-adducted magnesium halide component with one or more silane halide compounds capable of reacting with the adducted alcohol to form one or more alkoxysilane electron donor compounds,

wherein the modified catalyst support material comprises the one or more alkoxysilane electron donor compounds or the one or more amidosilane electron donor compounds and a magnesium halide component bound or complexed to the metal oxide component;

(c) combining the modified catalyst support material of step (b) with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst precursor; and

(d) combining the catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds, thereby producing the polymerization catalyst.

[0010] The invention further includes methods for using these catalysts in polymerization reactions. In particular, the invention includes a method for polymerizing one or more

13/13

olefins using the above polymerization catalyst by contacting the catalyst with the one or more olefins under polymerization conditions.

[0011] The present invention advantageously simplifies the catalytic polymerization process by removing the internal electron donor addition step. In addition, the invention may allow the external electron donor addition step to be minimized or removed. Furthermore, the invention may allow for the enhancement of catalytic activity by providing a more disordered structure to the magnesium halide support.

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0012] In one aspect, the invention relates to a method for producing a polymerization catalyst. The invention first requires a catalyst support material which includes, minimally, a magnesium component bound or complexed to a metal oxide component. Typically, when the magnesium component is "bound" to the metal oxide component, a magnesium atom in the magnesium component is engaged in a covalent bond with an oxygen atom of the metal oxide component. When the magnesium component is "complexed" to the metal oxide component, the magnesium component is attached to the metal oxide component by other than covalent means, e.g., by van der Waals forces, hydrogen bonding, or other associative means.

[0013] In one embodiment, the magnesium component is a magnesium(Y) component. When the magnesium component is a magnesium(Y) component, the catalyst support material excludes any magnesium halide component from the catalyst support material prior to reacting the magnesium(Y) component with a silane halide compound.

[0014] In the magnesium(Y) component, Y is preferably an alkoxide group or an amido group. The catalyst support material can be succinctly represented as Mg(Y)-MO where MO represents a "metal oxide" and where "Mg(Y)-" represents a minimum structural criterion of the magnesium(Y) component which is bound or complexed to the metal oxide component. For example, "Mg(Y)" may literally represent a formula of the

14/14

magnesium component when the magnesium is engaged in a covalent bond to the metal oxide. Alternatively, "Mg(Y)" may represent, *inter alia*, $Mg(Y)_2$ or $Mg(Y)(alkyl)$ when "Mg(Y)" is not engaged in a covalent bond (*i.e.*, is complexed) to the metal oxide.

[0015] An "alkoxide group" refers to a deprotonated alcohol group. An "amide group" refers to a deprotonated primary or secondary amino group. The alkoxide group or amido group (Y) in the magnesium(Y) component can be any suitable alkoxide group or amido group which does not interfere or adversely affect production of the catalyst or a polymerization reaction for which the catalyst is intended.

[0016] In this application, a "hydrocarbon group" refers to any chemical group composed of carbon and hydrogen atoms. Preferably, the hydrocarbon group contains a maximum of approximately fifty carbon atoms. More preferably, the hydrocarbon group contains a maximum of forty, more preferably thirty, more preferably twenty, more preferably ten, more preferably eight, and even more preferably six carbon atoms. The hydrocarbon group can be saturated, unsaturated, straight-chained, branched, cyclic, polycyclic, or fused.

[0017] In one embodiment, the hydrocarbon group is saturated. The saturated hydrocarbon group can be straight-chained, *i.e.*, a straight-chained alkyl group. Some examples of suitable straight-chained alkyl groups include methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, eicosyl, docosyl, and hexacosyl groups.

[0018] The saturated hydrocarbon group can alternatively be branched, *i.e.*, a branched alkyl group. Some examples of branched alkyl groups include iso-propyl, iso-butyl, sec-butyl, t-butyl, iso-pentyl, neo-pentyl, 4-methylpentyl, 3-methylpentyl, 2-methylpentyl, 1-methylpentyl, 4,4-dimethylpentyl, 3,4-dimethylpentyl, 3,3-dimethylhexyl, and 2,2,4,4-tetramethylpentyl groups.

[0019] The hydrocarbon group can alternatively be saturated and cyclic, *i.e.*, a cycloalkyl group. Some examples of cycloalkyl groups include cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl,

48-15

cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, methylcyclopropyl, 2,2-dimethylcyclopropyl, 2,3-dimethylcyclopropyl, 3-methylcyclobutyl, 2,4-dimethylcyclobutyl, 3,3-dimethylcyclobutyl, 3,4-dimethylcyclopentyl, 2-methylcyclohexyl, 3-methylcyclohexyl, 4-methylcyclohexyl, 2,6-dimethylcyclohexyl, and 2,4,6-trimethylcyclohexyl groups.

[0020] In another embodiment, the hydrocarbon group is unsaturated. An unsaturated hydrocarbon group can include one or more double and/or triple bonds. The unsaturated hydrocarbon group can be, for example, a straight-chained alkenyl group. Some examples of straight-chained alkenyl groups include vinyl ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2-propenyl ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1-propenyl ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 1-butenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1,3-dibutenyl, 2-pentenyl, 2,4-dipentenyl, 5-hexenyl, 3,5-dihexenyl, and 1,3,5-trihexenyl groups. Some examples of straight-chained alkynyl groups include propargyl ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-butyne, and 3-butyne groups.

[0021] The hydrocarbon group can alternatively be unsaturated and branched, *i.e.*, a branched alkenyl group. Some examples of branched alkenyl groups include 2-methyl-1-propenyl, 1,2-dimethyl-1-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 1,2-dimethyl-2-propenyl, 3-methyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2-methyl-1,3-dibutenyl, 2,3-dimethyl-1,3-dibutenyl, and 2-methyl-1,3,5-trihexenyl groups.

[0022] The hydrocarbon group can alternatively be unsaturated and cyclic, *i.e.*, a cycloalkenyl group. Some examples of cycloalkenyl groups include 1-cyclopentenyl, 2-cyclopentenyl, 2-methyl-2-cyclopentenyl, 2,3-dimethyl-2-cyclopentenyl, 1-cyclohexenyl, 2-cyclohexenyl, 2-methyl-2-cyclohexenyl, 2,3-dimethyl-2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 1,3-cyclohexadienyl, 2,5-cyclohexadienyl, 4-methyl-2,5-cyclohexadienyl, 2-methyl-2,5-cyclohexadienyl, and 2,3,5,6-tetramethyl-2,5-cyclohexadienyl groups.

[0023] The unsaturated cyclic hydrocarbon group can, in addition, be aromatic, *i.e.*, an aryl group. Some preferred aryl groups include phenyl, tolyl, and xylyl groups.

16/16

[0024] In the exemplified hydrocarbon groups above, the "yl" ending implies "1-yl" wherein the 1-yl position is the position assumed to be occupied by a bond from the hydrocarbon group to an atom, molecule, or material of interest. The numbering of substituent groups in the exemplified hydrocarbon groups are numbered from the 1-yl position, *i.e.*, from the point of bonding to an atom, molecule or material of interest. Accordingly, a 2-cyclopentenyl group differs from a 3-cyclopentenyl group in that in the former, the group's 1-yl linked position is one carbon atom away from the double bond, and in the latter, the group's 1-yl linked position is two carbon atoms away from the double bond.

[0025] The hydrocarbon groups described thus far are composed solely of carbon and hydrogen, and thus, can be said to be non-derivatized with heteroatoms. The invention includes, however, that the hydrocarbon groups can be derivatized with one or more heteroatoms, unless otherwise specified. A hydrocarbon group can be derivatized with one or more heteroatoms by having one or more heteroatoms, where possible, replacing one or more carbon or hydrogen atoms in the hydrocarbon group. Alternatively, or in addition, a hydrocarbon group can be derivatized with one or more heteroatoms by having one or more heteroatoms interrupt the carbon chain in the hydrocarbon group. Some preferred heteroatoms include oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen atoms.

[0026] Some examples of heteroatom-substituted alkyl groups suitable as hydrocarbon groups include methoxymethyl ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$), 2-hydroxyethyl ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 1,1,2,2,2-pentafluoroethyl, 3-chloropropyl, 2-chloro-2-propenyl, 3-bromopropyl, 2-aminoethyl ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$), and dimethylaminomethyl ($-\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$) groups. Some examples of heteroaryl groups suitable as hydrocarbon groups include pyridinyl, pyrimidinyl, triazinyl, imidazolyl, pyrrolyl, furanyl, thiophenyl, oxazolyl, and thiazolyl groups.

[0027] In addition, any of the hydrocarbon rings described above can be fused to one or more other rings to form a fused ring system, *i.e.*, a fused hydrocarbon group. Some

173

examples of cycloalkyl rings fused to other cycloalkyl rings include decalinyl, bicyclo[3.3.0]octanyl, bicyclo[4.3.0]nonyl, and bicyclo[4.2.0]octanyl groups. Some examples of aryl rings fused to other aryl rings include naphthyl, phenanthryl, anthracenyl, triphenylenyl, and chrysenyl groups. Some examples of fused ring groups containing one or more heteroatoms include purinyl, naphthyridinyl, quinolinyl, benzimidazolyl, and phenanthrolinyl groups.

[0028] The hydrocarbon group can also be a polycyclic hydrocarbon group. Some examples of polycyclic hydrocarbon groups include bicyclo[2.2.1]heptanyl, bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl (norbornenyl), bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl (norbornadienyl), bicyclo[2.2.2]octanyl, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanyl groups.

[0029] When Y is an alkoxide group, the magnesium(Y) component can be conveniently represented according to the formula $-Mg(OR^a)$ wherein R^a represents any of the hydrocarbon groups described above. More preferably, R^a represents any of the hydrocarbon groups described above and having one to ten carbon atoms. Even more preferably, R^a is a methyl, ethyl, *n*-propyl, or *iso*-propyl group.

[0030] Some examples of suitable alkoxide groups for Y include methoxide, ethoxide, 1-propoxide, isopropoxide, 1-butoxide, *iso*-butoxide, *tert*-butoxide, *sec*-butoxide, 1-pentoxide, *iso*-pentoxide, *neo*-pentoxide, 2-pentoxide, 3-pentoxide, 1-hexoxide, 2-hexoxide, 3-hexoxide, 1-heptoxide, 2-heptoxide, 3-heptoxide, 4-heptoxide, 2-ethylhexoxide, 1-octoxide, 2-octoxide, 3-octoxide, 4-octoxide, phenoxide, 2-methylphenoxide, 2,6-dimethylphenoxide, 3,5-dimethylphenoxide, and 2,4,6-trimethylphenoxide.

[0031] When Y is an amido group, the magnesium(Y) component can be conveniently depicted according to the formula $-Mg(NR^cR^d)$, wherein R^c and R^d each independently represents H or any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups described above. More preferably, R^c and R^d each independently represents H or any of the hydrocarbon groups described above

12-18

having one to ten carbon atoms. Optionally, R^c and R^d can connect to form a nitrogen ring group.

[0032] Some examples of suitable amido groups (*i.e.*, -NR^cR^d groups) for Y include dimethylamino, methylethylamino, diethylamino, n-propylmethylamino, di-(n-propyl)amino, n-butylmethylamino, di-(n-butyl)amino, sec-butylmethylamino, isobutylmethylamino, t-butylmethylamino, di-(sec-butyl)amino, di-(t-butyl)amino, phenyl(methyl)amino, phenyl(ethyl)amino, phenyl(n-propyl), phenyl(isopropyl)amino, phenyl(n-butyl)amino, phenyl(sec-butyl)amino, phenyl(isobutyl)amino, phenyl(t-butyl)amino, diphenylamino, benzyl(methyl)amino, benzyl(ethyl)amino, and dibenzylamino groups.

[0033] Some examples of suitable amido ring groups (*i.e.*, wherein R^c and R^d are connected) include piperidine, piperazine, pyrrolidine, pyridine, pyrazine, imidazole, oxazole, and morpholine groups.

[0034] In another embodiment, the magnesium component bound or complexed to the metal oxide component is an alcohol-adducted magnesium halide component. The alcohol-adducted magnesium halide component can have any suitable number of alcohol molecules adducted per magnesium atom. The number of alcohol molecules per magnesium atom can also be an average number (*e.g.*, 0.5, 1.5, 2.2, 2.5, and so on). When the magnesium component is an alcohol-adducted magnesium halide component, then a magnesium(Y) component, as described above, and any organomagnesium component, are excluded from the catalyst support material.

[0035] By "adducted" is meant that the alcohol molecules are not covalently bound to the magnesium halide component. The adducted alcohols are complexed, *i.e.*, by any non-covalent association, with the magnesium halide component.

[0036] In a preferred embodiment, the alcohol-adducted magnesium halide component is represented according to the formula MgX₂.xR^aOH. In the formula, X represents a

19/19

halogen atom and R^a represents any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups described above. R^a is more preferably any of these hydrocarbon groups having 1 to 10 carbon atoms. The coefficient x has a suitable value greater than zero. The coefficient x more preferably has a minimum value of about 1 and a maximum value of about 3. Even more preferably, x has a value of about 2.5.

[0037] The halide (X) in the magnesium halide component is any suitable halide including, for example, fluoride, chloride, bromide, and iodide. More preferably, the halide is chloride.

[0038] The adducted alcohol is any alcohol capable of reacting with a silane halide compound via an acid (HX) elimination pathway to form an alkoxysilane compound having a silicon-oxygen bond with the conjugate base of the alcohol. Some examples of particularly preferred alcohols include methanol, ethanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, iso-butanol, tert-butanol, sec-butanol, 1-pentanol, iso-pentanol, neo-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-ethylhexanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, cyclohexanol, phenol, 2-methylphenol, 2,6-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, and 2,4,6-trimethylphenol.

[0039] The adducted alcohol can also include more than one hydroxy group. For example, the adducted alcohol can be a diol, triol, or polyol. Some examples of suitable diols include ethylene glycol, propylene glycol, and catechol. Some examples of suitable triols include glycerol, 1,2,3-heptanetriol, and 1,3,5-triazinetriol. The adducted alcohol can also be a combination of two or more alcohols.

[0040] The metal oxide component has a metal oxide composition which is compatible with the polymerization of olefins and with the conditions employed in the method of the present invention for producing the polymerization catalyst. More preferably, the metal oxide component is of a metal oxide composition commonly used in Ziegler-Natta

2020

catalysts.

[0041] Some examples of suitable metal oxide compositions for the metal oxide component include the main group metal oxides (*e.g.*, oxides of silicon, aluminum, gallium, indium, germanium, and tin), the transition metal oxides (*e.g.*, oxides of titanium, zirconium, vanadium, and niobium), the alkali and alkaline earth metal oxides (*i.e.*, oxides of groups I or II of the Periodic Table), the rare earth metal oxides (*i.e.*, lanthanide and actinide oxides), as well as any suitable combination or mixture thereof. Some examples of particularly preferred metal oxide compositions include aluminum oxide, aluminum phosphate, magnesium oxide, layered silicates, aluminum silicates, magnesium silicates, and combinations thereof. Particularly preferred is the use of silicon oxide, *i.e.*, silica or silica gel (SiO_2).

[0042] The metal oxide component is preferably in the form of a particulate inorganic oxide, as commonly used in Ziegler-Natta catalysts. The particulate inorganic oxides preferably have a specific surface area in the range of from about 10 to about 1000 m^2/g , more preferably of from about 50 to about 700 m^2/g , and even more preferably from about 100 to about 600 m^2/g , as determined in accordance with DIN 66131. The particulate inorganic oxides preferably have a mean particle diameter in the range of from about 5 to about 200 μm , more preferably from 10 to 100 μm , and even more preferably from 10 to 60 μm . Mean particle diameter herein refers to the volume average mean (median value) of the particle size distribution as determined by Malvern Mastersizer Analysis (Fraunhofer laser light scattering) in accordance with ASTM Standard D 4464-00.

[0043] The metal oxide component can be of a granular (irregular) or spray-dried (semi-spherical, micro-spheroidal) nature. Particularly preferred are silica gels derived from silicon hydrogels, *e.g.*, by acidification of sodium silicate and optionally aged under suitable alkaline conditions.

[0044] The metal oxide can have pore volumes of any suitable size. Preferably, the pore

2/21

size is from 0.1 to 10 cm²/g and more preferably from 1.0 to 4.0 cm²/g. These pore sizes can be measured or verified by mercury porosimetry in accordance with DIN 66133 and nitrogen adsorption in accordance with DIN 66131.

[0045] The pH value (*i.e.*, the negative logarithm of the H⁺ ion concentration) of the metal oxide component may vary depending on the production process used. Preferably, the pH is in the range of from about 3.0 to about 9.0, and more preferably from about 5.0 to about 7.0. The pH value can be determined by using the method described in S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York [1977], pages 130 ff.

[0046] The metal oxide component typically contains hydroxyl groups on its surface. If desired, the hydroxyl group content can be reduced or even removed completely by using appropriate means. For example, the surface hydroxyl content can be reduced or removed by thermal or chemical treatment. A thermal treatment may comprise, for example, heating the oxide at temperatures of from about 250°C to about 900°C, preferably from about 600°C to about 800°C, for a period of from about 1 to about 24 hours, more preferably from about 2 to about 20 hours, and even more preferably from about 3 to about 12 hours. A chemical treatment may comprise, for example, treating the oxide with one or more Lewis acid reagents such as, for example, the halosilanes, haloboranes, aluminum halides, or aluminum alkyls. Preferably, the metal oxide component contains from 0.1 to 5% by weight physically adsorbed water. Usually the water content is determined by drying the inorganic oxide until constant weight at 160°C and normal pressure. The loss of weight corresponds with the initial physically adsorbed water content.

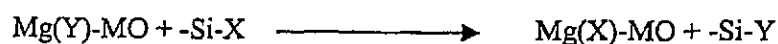
[0047] The invention requires that the catalyst support material, as described above, be reacted with one or more suitable silane halide compounds to provide a modified catalyst support material. The modified catalyst support material includes one or more *in situ*-generated alkoxysilane or amidosilane electron donor compounds and a magnesium

2/2
22

halide component bound or complexed to the metal oxide component.

[0048] The silane halide compounds are required to contain, minimally, at least one silicon-halide bond. When the catalyst support material includes a magnesium(Y) component, one or more suitable silane halide compounds must be capable of converting the magnesium(Y) component to a magnesium halide component, as well as capable of being converted to either one or more alkoxysilane electron donor compounds (when Y is an alkoxide group) or to one or more amidosilane electron donor compounds (when Y is an amido group) by reaction with the magnesium(Y) component. The conversion of the magnesium(Y) component to a magnesium halide component and the silane halide compound to either an alkoxysilane or amidosilane electron donor compound occurs by exchange of a Y group in the magnesium(Y) component with a halide group in the silane halide compound. By the foregoing process, an internal electron donor compound (*i.e.*, the alkoxysilane or amidosilane electron donor compound) is generated *in situ*.

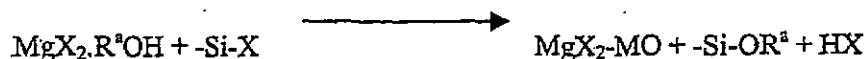
[0049] For example, when the magnesium(Y) component is a magnesium(alkoxide) component, the silane halide compound reacts with the magnesium(alkoxide) component by converting it to a magnesium halide component while the silane halide compound is converted to an *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compound. Alternatively, when the magnesium(Y) component is a magnesium(amide) component, the silane halide compound reacts with the magnesium(amide) component by converting it to a magnesium halide component while the silane halide compound is converted to an *in situ*-generated amidosilane electron donor compound. The above-described reaction can be conveniently shown by the following equation:



[0050] When the catalyst support material includes an alcohol-adducted magnesium halide component, one or more suitable silane halide compounds must be capable of reacting with the adducted alcohol, preferably in an acid elimination process, to form one or more *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds. The acid elimination

2/322

process produces a hydrogen halide byproduct. The above-described reaction can be conveniently shown by the following equation:



[0051] The one or more silane halide compounds are preferably selected from the class of compounds represented by the following formula:



[0052] In formula (1), R^1 , R^2 , and R^3 each independently represents H, or any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused, non-derivatized or heteroatom-derivatized hydrocarbon groups described above. Preferably, R^1 , R^2 , and R^3 each independently represents any of the hydrocarbon groups described above and has approximately 1 to 10 carbon atoms.

[0053] X represents a halogen atom. Preferably, the halogen atoms are selected from chloride, bromide, and iodide. More preferably, the halogen atom is a chloride atom. The subscripts m, n, and r independently represent 0 or 1.

[0054] In one embodiment, the hydrocarbon groups of R^1 , R^2 , and R^3 are not derivatized with heteroatoms, *i.e.*, are "non-derivatized." Some examples of preferred non-derivatized groups for R^1 , R^2 , and R^3 include methyl, ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl, and *sec*-butyl groups. Other preferred and bulkier groups for R^1 , R^2 , and R^3 include *t*-butyl, cyclohexyl, phenyl, 2-methylphenyl, 4-methylphenyl, 2,6-dimethylphenyl, and 2,4,6-trimethylphenyl groups.

[0055] In another embodiment, the hydrocarbon groups of R^1 , R^2 , and R^3 are derivatized with one or more heteroatoms. Particularly preferred derivatized groups for R^1 , R^2 , and R^3 include all of the alkoxide and amido groups described above for Y. Some particularly preferred derivatized hydrocarbon groups of R^1 , R^2 , and R^3 include methoxy, ethoxy, *n*-propoxy, isopropoxy, *n*-butoxy, isobutoxy, *sec*-butoxy, *t*-butoxy, dimethylamino,

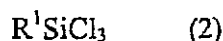
2/24

methylethylamino, diethylamino, n-propylmethylamino, di-(n-propyl)amino, n-butylmethylamino, di-(n-butyl)amino, sec-butylmethylamino, isobutylmethylamino, t-butylmethylamino, di-(sec-butyl)amino, and di-(t-butyl)amino groups.

[0056] Optionally, according to formula (1), when two or three of R^1 , R^2 , and R^3 are hydrocarbon groups, two or three of the hydrocarbon groups can be connected to form a silicon-containing ring or polycyclic ring system. By "connected" is meant that a carbon-carbon bond between two carbon atoms (one carbon from each group), replaces two carbon-hydrogen bonds (one carbon-hydrogen bond from each group). Alternatively, a carbon-carbon double bond between two carbon atoms (one carbon from each group) can replace four carbon-hydrogen bonds (two carbon-hydrogen bonds from each group). In addition, the connecting atoms are not limited to carbon atoms. The connecting atoms can include any of the heteroatoms mentioned above.

[0057] For example, if R^1 and R^2 are methyl groups, the methyl groups can be connected to form a silacyclopropane ring system; if R^1 is a methyl group and R^2 is an ethyl group, these can be connected to form a silacyclobutane ring system; and if R^1 and R^2 are both ethyl groups, these can be connected to form a silacyclopentane ring system. Alternatively, for example, if R^1 and R^2 are ethyl groups and R^3 is a propyl group, these three groups can be interconnected to form a 1-silabicyclo[2.2.2]octane polycyclic ring system.

[0058] In one embodiment of formula (1), the silane halide compound is according to the formula:

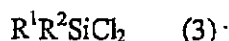


[0059] In formula (2), R^1 has already been defined above. Some examples of silane chloride compounds according to formula (2) include trichlorosilane ($HSiCl_3$), methyltrichlorosilane, (trifluoromethyl)trichlorosilane, ethyltrichlorosilane, n-propyltrichlorosilane, 3-chloropropyltrichlorosilane, isopropyltrichlorosilane, n-

28/25

butyltrichlorosilane, iso-butyltrichlorosilane, sec-butyltrichlorosilane, t-butyltrichlorosilane, n-pentyltrichlorosilane, iso-pentyltrichlorosilane, neo-pentyltrichlorosilane, n-hexyltrichlorosilane, n-heptyltrichlorosilane, n-octyltrichlorosilane, n-nonyltrichlorosilane, n-decyltrichlorosilane, n-dodecyltrichlorosilane, n-hexadecyltrichlorosilane, n-octadecyltrichlorosilane, n-eicosyltrichlorosilane, n-tricosyltrichlorosilane, methoxytrichlorosilane, ethoxytrichlorosilane, (2-ethoxyethyl)trichlorosilane, n-propoxytrichlorosilane, isopropoxytrichlorosilane, n-butoxytrichlorosilane, isobutoxytrichlorosilane, phenoxytrichlorosilane, 2,6-dimethylphenoxytrichlorosilane, vinyltrichlorosilane, cyclobutyltrichlorosilane, cyclopentyltrichlorosilane, cyclohexyltrichlorosilane, 2-cyclohexenyltrichlorosilane, phenyltrichlorosilane, 4-methylphenyltrichlorosilane, 2,6-dimethylphenyltrichlorosilane, 3,5-dimethylphenyltrichlorosilane, 2,4,6-trimethylphenyltrichlorosilane, 4-methoxyphenyltrichlorosilane, 2,6-dichlorophenyltrichlorosilane, pentafluorophenyltrichlorosilane, and benzyltrichlorosilane.

[0060] In another embodiment of formula (1), the silane halide compound is according to the formula:



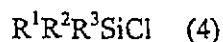
[0061] In formula (3), R^1 and R^2 have already been defined above. Some examples of silane chloride compounds according to formula (3) include dimethyldichlorosilane, methylethyldichlorosilane, diethyldichlorosilane, methyl(n-propyl)dichlorosilane, ethyl(n-propyl)dichlorosilane, di(n-propyl)dichlorosilane, methyl(isopropyl)dichlorosilane, ethyl(isopropyl)dichlorosilane, diisopropyldichlorosilane, (n-butyl)methyldichlorosilane, (n-butyl)ethyldichlorosilane, (n-butyl)propyldichlorosilane, (n-butyl)isopropyldichlorosilane, di(n-butyl)dichlorosilane, isobutylmethyldichlorosilane, isobutylethyldichlorosilane, isobutyl(n-propyl)dichlorosilane, isobutylisopropyldichlorosilane, diisobutyldichlorosilane, (t-butyl)methyldichlorosilane, (t-butyl)ethyldichlorosilane, (t-butyl)(n-propyl)dichlorosilane, (t-

26

butyl)(isopropyl)dichlorosilane, di(t-butyl)dichlorosilane, methyl(cyclohexyl)dichlorosilane, ethyl(cyclohexyl)dichlorosilane, n-propyl(cyclohexyl)dichlorosilane, isopropyl(cyclohexyl)dichlorosilane, n-butyl(cyclohexyl)dichlorosilane, isobutyl(cyclohexyl)dichlorosilane, t-butyl(cyclohexyl)dichlorosilane, dicyclohexyldichlorosilane, methyl(cyclopentyl)dichlorosilane, ethyl(cyclopentyl)dichlorosilane, n-propyl(cyclopentyl)dichlorosilane, isopropyl(cyclopentyl)dichlorosilane, n-butyl(cyclopentyl)dichlorosilane, isobutyl(cyclopentyl)dichlorosilane, t-butyl(cyclopentyl)dichlorosilane, dicyclopentyldichlorosilane, methyl(phenyl)dichlorosilane, ethyl(phenyl)dichlorosilane, n-propyl(phenyl)dichlorosilane, isopropyl(phenyl)dichlorosilane, n-butyl(phenyl)dichlorosilane, isobutyl(phenyl)dichlorosilane, cyclohexyl(phenyl)dichlorosilane, diphenyldichlorosilane, methyl(p-tolyl)dichlorosilane, di(p-tolyl)dichlorosilane, and cyclotrimethylenedichlorosilane.

[0062] Other less preferred silane halide compounds according to formula (3) include methylchlorosilane ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), ethylchlorosilane, n-propylchlorosilane, isopropylchlorosilane, vinylchlorosilane, vinylmethylchlorosilane, methoxydichlorosilane, dimethoxydichlorosilane, ethoxydichlorosilane, diethoxydichlorosilane, di(n-propoxy)dichlorosilane, diisopropoxydichlorosilane, methylmethoxydichlorosilane, methylethoxydichlorosilane, ethylmethoxydichlorosilane, 2-chloroethyl(methyl)dichlorosilane, 2-chloroethyl(methoxy)dichlorosilane, (isopropoxy)methylchlorosilane, phenylmethoxydichlorosilane, methylphenoxydichlorosilane, diphenoxydichlorosilane, dicyclohexoxydichlorosilane, cyclohexoxymethylchlorosilane and cyclohexoxymethoxydichlorosilane.

[0063] In yet another embodiment of formula (1), the silane halide compound is according to the formula:



2x29

[0064] In formula (4), R^1 , R^2 and R^3 have already been defined above. Some examples of silane chloride compounds according to formula (4) include trimethylchlorosilane, ethyldimethylchlorosilane, methyl-diethylchlorosilane, triethylchlorosilane, tri(n-propyl)chlorosilane, di(n-propyl)methylchlorosilane, n-propyldimethylchlorosilane, triisopropylchlorosilane, di(isopropyl)methylchlorosilane, isopropyldimethylchlorosilane, tri(n-butyl)chlorosilane, di(n-butyl)methylchlorosilane, n-butyldimethylchlorosilane, triisobutylchlorosilane, diisobutylmethylchlorosilane, isobutyldimethylchlorosilane, t-butyldimethylchlorosilane, t-butyldiethylchlorosilane, di(t-butyl)methylchlorosilane, tri(t-butyl)chlorosilane, triphenylchlorosilane, vinyl-dimethylchlorosilane, divinylmethylchlorosilane, trivinylchlorosilane, allyldimethylchlorosilane, methyl-diphenylchlorosilane, ethyldiphenylchlorosilane, n-propyldiphenylchlorosilane, isopropyldiphenylchlorosilane, n-butyldiphenylchlorosilane, t-butyldiphenylchlorosilane, isobutyldiphenylchlorosilane, benzyldimethylchlorosilane, tricyclohexylchlorosilane, dicyclohexylmethylchlorosilane, dicyclohexylethylchlorosilane, dicyclohexyl(n-propyl)chlorosilane, dicyclohexylisopropylchlorosilane, dicyclohexyl(n-butyl)chlorosilane, dicyclohexylisobutylchlorosilane, cyclohexyldimethylchlorosilane, tricyclopentylchlorosilane, dicyclopentylmethylchlorosilane, dicyclopentylethylchlorosilane, dicyclopentyl(n-propyl)chlorosilane, dicyclopentylisopropylchlorosilane, dicyclopentyl(n-butyl)chlorosilane, dicyclopentylisobutylchlorosilane, cyclopentyl-dimethylchlorosilane, p-tolyldimethylchlorosilane, p-tolyldiethylchlorosilane, di(p-tolyl)methylchlorosilane, di(p-tolyl)ethylchlorosilane, tris-(p-tolyl)chlorosilane, and cyclotrimethylenemethylchlorosilane.

[0065] Other less preferred silane halide compounds according to formula (4) include chlorosilane (SiClH_3), methylchlorosilane, dimethylchlorosilane, diethylchlorosilane, di(n-propyl)chlorosilane, diisopropylchlorosilane, di-(t-butyl)chlorosilane, diphenylchlorosilane, vinylchlorosilane, divinylchlorosilane, vinylmethylchlorosilane, trimethoxychlorosilane, dimethoxychlorosilane, triethoxychlorosilane, diethoxychlorosilane, tri(n-propoxy)chlorosilane, triisopropoxychlorosilane,

2828

dimethylmethoxychlorosilane, dimethylethoxychlorosilane, ethyldimethoxychlorosilane, 2-chloroethyldimethylchlorosilane, 2-chloroethyldimethoxychlorosilane, (isopropoxy)dimethylchlorosilane, phenyldimethoxychlorosilane, methylphenoxychlorosilane, methyldiphenoxychlorosilane, dicyclohexoxymethylchlorosilane, cyclohexoxydimethylchlorosilane, cyclohexoxydimethoxychlorosilane, 3-allylphenylpropyldimethylchlorosilane, 2-(bicycloheptyl)dimethylchlorosilane, bis(chloromethyl)methylchlorosilane, chloromethyldimethylchlorosilane, bromomethyldimethylchlorosilane, 3-chloropropyldimethylchlorosilane, 4-chlorobutyldimethylchlorosilane, p-(t-butyl)phenethyldimethylchlorosilane, 3-cyanopropyldimethylchlorosilane, n-pentyldimethylchlorosilane, n-hexyldimethylchlorosilane, n-heptyldimethylchlorosilane, n-octyldimethylchlorosilane, n-nonyldimethylchlorosilane, n-decyldimethylchlorosilane, heptafluoropropyldimethylchlorosilane, and pentafluorophenyldimethylchlorosilane.

[0066] In yet another embodiment of formula (1), the silane halide compound is tetrachlorosilane (SiCl_4).

[0067] Some examples of silicon-containing ring compounds suitable as silane halide compounds according to formula (1) include 1-chloro-1-methylsilacyclobutane, 1-chloro-1-phenylsilacyclobutane, 1,1-dichlorosilacyclobutane, and 1-chloro-1-methylsilacyclooctane. An example of a silicon-containing polycyclic ring compound suitable as a silane halide compound according to formula (1) includes 1-chloro-1-silabicyclo[2.2.2]octane.

[0068] The silane halide compounds considered thus far according to formula (1) contain a single silicon atom, and are therefore, in the class of monosilanes. However, the silane halide compound is not limited to monosilane compounds. The silane halide compound may contain any suitable number of silicon atoms. For example, the silane halide compound may be a disilane, trisilane, tetrasilane, or a siloxane.

2929

[0069] Some examples of suitable disilane halide compounds include 1,2-bis-(trichlorosilyl)ethane, 1,3-bis-(trichlorosilyl)propane, 1,4-bis-(trichlorosilyl)butane, 1,4-bis-(trichlorosilyl)-2-butene, 1,2-bis-(methyldichlorosilyl)ethane, 1,2-bis-(dimethylchlorosilyl)ethane, 1,3-bis-(dimethylchlorosilyl)propane, 1-trichlorosilyl-2-trimethylsilylethane, 1-trichlorosilyl-2-trimethoxysilylethane, 1-methyldichlorosilyl-3-methoxydimethylsilylpropane, 1,3-bis-(trichlorosilyl)-2-methylpropane, 1,4-bis-(trichlorosilyl)benzene, 1,3-bis-(dichloromethylsilyl)benzene, 1,4-bis-(dichloromethylsilyl)benzene, 1,3-bis-(dimethylchlorosilyl)benzene, 1,4-bis-(dimethylchlorosilyl)benzene, and 1-trichlorosilyl-4-(trichlorosilylmethyl)benzene.

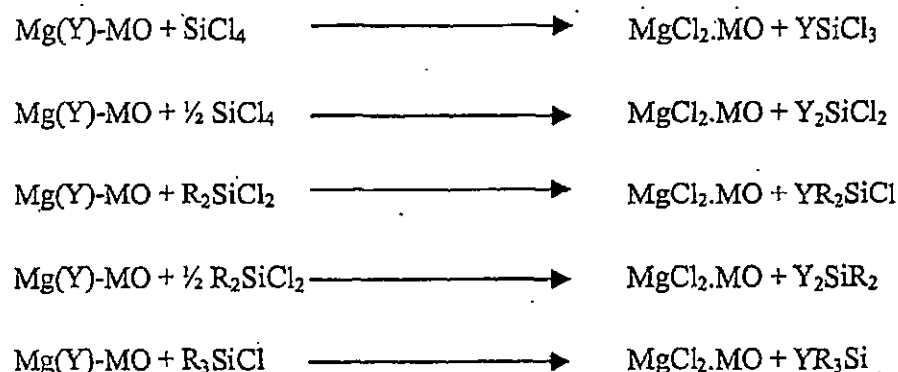
[0070] Some examples of suitable trisilane halide compounds include bis-(trichlorosilylethyl)dimethylsilane, bis-(dichloromethylsilylethyl)dimethylsilane, and bis-(chlorodimethylsilylethyl)dimethylsilane. Some examples of suitable tetrasilane halide compound include tris-(trichlorosilylethyl)methylsilane, tris-(dichloromethylsilylethyl)methylsilane, tris-(chlorodimethylsilylethyl)methylsilane, and bis-1,2-(2-trichlorosilylethyl)dimethylsilyl)ethane. Some examples of suitable siloxane compounds include hexachlorodisiloxane, octachlorotrisiloxane, decachlorotetrasiloxane, and hexachlorocyclotrisiloxane.

[0071] By reacting one or more silane halide compounds with the magnesium component, one or more alkoxysilane or amidosilane electron donor compounds are generated *in situ*. The *in situ*-generated silane electron donor compounds contain, minimally, a silicon atom bound to a Y group.

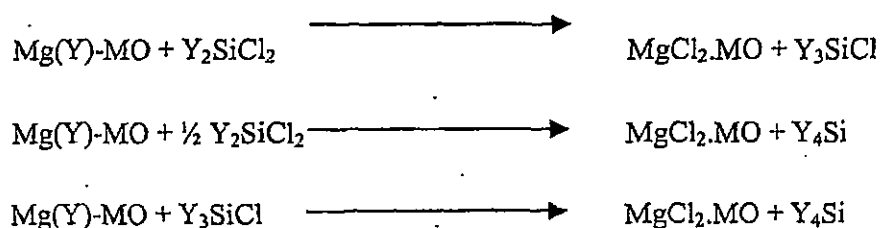
[0072] The composition of the silane electron donor compound depends on the composition of the starting silane halide compound, as well as other reaction conditions, such as, for example, the relative amounts of silane halide to magnesium, and such other factors as reaction temperature, pressure, and time. Some representative reaction schemes are given below. The reaction schemes are provided to demonstrate how the composition of the *in situ*-generated electron donor compounds can vary according to the

30

stoichiometric ratio of the reactants. The reaction schemes are not meant to indicate that the products are formed in defined ratios or defined quantities according to the amounts of reactants, nor are they meant to indicate that the exemplary products shown are the only products formed. Accordingly, the reaction schemes have not been balanced.



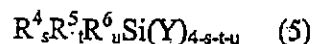
[0073] In the representative reaction schemes given above, Y is an alkoxide or amido group, as described earlier, and the R groups represent any of the hydrocarbon groups described above. As discussed earlier, the R groups in the starting silane halide can also be any of the alkoxide or amido groups described above for Y. Accordingly, it is possible for the silane halide reaction to generate a trialkoxysilane or tetraalkoxysilane electron donor compound from a dihalosilane or monohalosilane starting compound:



[0074] In addition, where the starting silane halide compound contains a Y group, the resulting silane electron donor compound can have more than one kind of Y group. For example, if the starting silane halide compound contains an isopropoxide group and the magnesium component is Mg(methoxide) or $\text{MgCl}_2\cdot x\text{MeOH}$, the resulting silane electron donor compound after reaction with the magnesium component will typically contain both isopropoxide and methoxide groups.

3/31

[0075] The one or more *in situ*-generated silane electron donor compounds can be conveniently represented according to the formula:

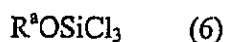


[0076] In formula (5), R^4 , R^5 , and R^6 each independently represent H, halide, or any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused, derivatized or non-derivatized hydrocarbon groups described above. Optionally, when two or three of R^4 , R^5 , and R^6 are hydrocarbon groups, two or three of the hydrocarbon groups are connected to form a silicon-containing ring or polycyclic ring system, as described for R^1 , R^2 , and R^3 above. The group Y has been described above and includes the alkoxy (OR^a) and amido (NR^d) groups described above. The subscripts s, t, and u independently represent 0 or 1. The halide group is preferably chloride, bromide, or iodide, and more preferably chloride.

[0077] In a preferred embodiment, the *in situ*-generated silane electron donor compound of formula (5) is an alkoxysilane electron donor compound of formula:



[0078] In one embodiment, the one or more *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



[0079] Some examples of *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds according to formula (6) include methoxytrichlorosilane, trifluoromethoxytrichlorosilane, ethoxytrichlorosilane, n-propoxytrichlorosilane, isopropoxytrichlorosilane, n-butoxytrichlorosilane, isobutoxytrichlorosilane, t-butoxytrichlorosilane, vinyloxytrichlorosilane, phenoxytrichlorosilane, 4-methylphenoxytrichlorosilane, 2,6-dimethylphenoxytrichlorosilane, 2,5-dimethylphenoxytrichlorosilane, 2,4,6-

3/32

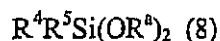
trimethylphenoxytrichlorosilane, cyclohexoxytrichlorosilane, and benzyloxytrichlorosilane.

[0080] In another embodiment, the *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



[0081] Some examples of *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds according to formula (7) include dimethoxydichlorosilane, methoxyethoxydichlorosilane, diethoxydichlorosilane, ethoxy(n-propoxy)dichlorosilane, di-(n-propoxy)dichlorosilane, diisopropoxydichlorosilane, n-butoxymethoxydichlorosilane, di-(n-butoxy)dichlorosilane, di-(isobutoxy)dichlorosilane, di-(t-butoxy)dichlorosilane, t-butoxymethoxydichlorosilane, t-butoxyethoxydichlorosilane, t-butoxyisopropoxydichlorosilane, diphenoxydichlorosilane, phenoxymethoxydichlorosilane, phenoxyethoxydichlorosilane, and phenoxyisopropoxydichlorosilane.

[0082] In another embodiment, the *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



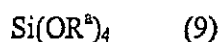
[0083] In formula (8), R^a , R^4 , R^5 , and R^a are as described above. Preferably, R^a , R^4 and R^5 each independently represent any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups described above and have 1 to 10 carbon atoms.

[0084] Some examples of *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds according to formula (8) include dimethoxydimethylsilane, methoxyethoxydimethylsilane, dimethoxymethylethylsilane, dimethoxydiethylsilane, dimethoxydi(n-propyl)silane, dimethoxydiisopropylsilane, dimethoxydi(n-butyl)silane, dimethoxydiisobutylsilane, dimethoxydi(sec-butyl)silane, dimethoxydi(t-butyl)silane,

33

diethoxydi(isopropyl)silane, diethoxydi(t-butyl)silane, di(n-propoxy)dimethylsilane, di(n-propoxy)diethylsilane, diisopropoxydimethylsilane, diisopropoxydiethylsilane, diisopropoxydi(n-propyl)silane, diisopropoxydiisopropylsilane, diisopropoxydi(n-butyl)silane, diisopropoxydiisobutylsilane, diisopropoxydi(sec-butyl)silane, diisopropoxydi(t-butyl)silane, di(t-butoxy)dimethylsilane, di(t-butoxy)diethylsilane, di(t-butoxy)di(n-propyl)silane, di(t-butoxy)diisopropylsilane, di(t-butoxy)di(n-butyl)silane, di(t-butoxy)diisobutylsilane, di(t-butoxy)di(sec-butyl)silane, di(t-butoxy)di(t-butyl)silane, dimethoxydiphenylsilane, methoxyphenoxydimethylsilane, diethoxydiphenylsilane, dimethoxymethylphenylsilane, diphenoxydimethylsilane, diphenoxydiethylsilane, diphenoxydi(n-propyl)silane, diphenoxydiisopropoxysilane, diphenoxydi(n-butyl)silane, diphenoxydiisobutylsilane, diphenoxydi(t-butyl)silane, diphenoxydiphenylsilane, and dimethoxydivinylsilane.

[0085] In another embodiment, the *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



[0086] Some examples of *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds according to formula (9) include tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetra(n-propoxy)silane, tetra(isopropoxy)silane, tetra(n-butoxy)silane, tetra(isobutoxy)silane, tetra(sec-butoxy)silane, tetra(t-butoxy)silane, tetraphenoxysilane, ethoxytrimethoxysilane, diethoxydimethoxysilane, methoxytriethoxysilane, n-propoxytrimethoxysilane, isopropoxytrimethoxysilane, n-butoxytrimethoxysilane, isobutoxytrimethoxysilane, t-butoxytrimethoxysilane, di(n-propoxy)dimethoxysilane, diisopropoxydimethoxysilane, di(n-butoxy)dimethoxysilane, diisobutoxydimethoxysilane, di(t-butoxy)dimethoxysilane, tri(n-propoxy)methoxysilane, triisopropoxymethoxysilane, tri(n-butoxy)methoxysilane, triisobutoxymethoxysilane, tri(t-butoxy)methoxysilane, tri(n-propoxy)ethoxysilane, tri(n-propoxy)(t-butoxy)silane, triphenoxymethoxysilane, triphenoxyethoxysilane, triphenoxy(n-propoxy)silane, triphenoxyisopropoxysilane, triphenoxy(n-butoxy)silane, triphenoxyisobutoxysilane, triphenoxy(sec-butoxy)silane, triphenoxy(t-butoxy)silane,

34/34

diphenoxydimethoxysilane, diphenoxydiethoxysilane, diphenoxydi(n-propoxy)silane, diphenoxydiisopropoxysilane, diphenoxydi(n-butoxy)silane, diphenoxydiisobutoxysilane, diphenoxydi(sec-butoxy)silane, diphenoxydi(t-butoxy)silane, trimethoxyphenoxysilane, triethoxyphenoxysilane, tri(n-propoxy)phenoxysilane, triisopropoxyphenoxysilane, tri(n-butoxy)phenoxysilane, triisobutoxyphenoxysilane, and vinyloxytrimethoxysilane.

[0087] In another embodiment, the *in situ*-generated alkoxyasilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



[0088] Some examples of *in situ*-generated alkoxyasilane electron donor compounds according to formula (10) include trimethoxychlorosilane, triethoxychlorosilane, tri(n-propoxy)chlorosilane, triisopropoxychlorosilane, tri(n-butoxy)chlorosilane, tri(sec-butoxy)chlorosilane, tri(t-butoxy)chlorosilane, triisobutoxychlorosilane, tri(n-pentoxy)chlorosilane, triisopentoxychlorosilane, tri(neopentoxy)chlorosilane, tri(n-hexoxy)chlorosilane, tri(n-heptoxy)chlorosilane, tri(n-octoxy)chlorosilane, tri(n-nonyloxy)chlorosilane, tri(n-decoxy)chlorosilane, triphenoxychlorosilane, tricyclohexoxychlorosilane, trivinyloxychlorosilane, ethoxydimethoxychlorosilane, n-propoxydimethoxychlorosilane, isopropoxydimethoxychlorosilane, diisopropoxyethoxychlorosilane, isopropoxydiethoxychlorosilane, di(n-butoxy)methoxychlorosilane, n-butoxydimethoxychlorosilane, t-butoxydimethoxychlorosilane, di(t-butoxy)dimethoxychlorosilane, phenoxydimethoxychlorosilane, phenoxydiethoxychlorosilane, phenoxydi(n-propoxy)chlorosilane, phenoxydiisopropoxychlorosilane, phenoxydi(n-butoxy)chlorosilane, phenoxydiisobutoxychlorosilane, phenoxydi(t-butoxy)chlorosilane, phenoxydicyclohexoxychlorosilane, methoxydiphenoxychlorosilane, ethoxydiphenoxychlorosilane, dicyclohexoxymethoxychlorosilane, dicyclohexoxyisopropoxychlorosilane, cyclohexoxydimethoxychlorosilane, cyclohexoxydiisobutoxychlorosilane, and cyclohexoxydi(t-butoxy)chlorosilane.

38
35

[0089] In another embodiment, the *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds of formula (5a) are according to the formula:



[0090] Some examples of *in situ*-generated alkoxysilane electron donor compounds according to formula (11) include trimethoxymethylsilane, trimethoxyethylsilane, trimethoxy(n-propyl)silane, trimethoxyisopropylsilane, trimethoxy(n-butyl)silane, trimethoxyisobutylsilane, trimethoxy(sec-butyl)silane, trimethoxy(t-butyl)silane, trimethoxy(n-pentyl)silane, trimethoxyphenylsilane, trimethoxy(2-methylphenyl)silane, trimethoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, trimethoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, trimethoxycyclohexylsilane, triethoxymethylsilane, triethoxyethylsilane, triethoxy(n-propyl)silane, triethoxyisopropylsilane, triethoxy(n-butyl)silane, triethoxyisobutylsilane, triethoxy(sec-butyl)silane, triethoxy(t-butyl)silane, triethoxy(n-pentyl)silane, triethoxyphenylsilane, triethoxy(2-methylphenyl)silane, triethoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, triethoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, triethoxycyclohexylsilane, tri(n-propoxy)methylsilane, tri(n-propoxy)ethylsilane, tri(n-propoxy)(n-propyl)silane, tri(n-propoxy)isopropylsilane, tri(n-propoxy)(n-butyl)silane, tri(n-propoxy)isobutylsilane, tri(n-propoxy)(sec-butyl)silane, tri(n-propoxy)(t-butyl)silane, tri(n-propoxy)(n-pentyl)silane, tri(n-propoxy)phenylsilane, tri(n-propoxy)(2-methylphenyl)silane, tri(n-propoxy)(2,6-dimethylphenyl)silane, tri(n-propoxy)(2,4,6-trimethylphenyl)silane, tri(n-propoxy)cyclohexylsilane, triisopropoxymethylsilane, triisopropoxyethylsilane, triisopropoxy(n-propyl)silane, triisopropoxyisopropylsilane, triisopropoxy(n-butyl)silane, triisopropoxyisobutylsilane, triisopropoxy(sec-butyl)silane, triisopropoxy(t-butyl)silane, triisopropoxy(n-pentyl)silane, triisopropoxyphenylsilane, triisopropoxy(2-methylphenyl)silane, triisopropoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, triisopropoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, triisopropoxycyclohexylsilane, tri(n-butoxy)methylsilane, tri(n-butoxy)ethylsilane, tri(n-butoxy)(n-propyl)silane, tri(n-butoxy)isopropylsilane, tri(n-butoxy)(n-butyl)silane, tri(n-butoxy)isobutylsilane, tri(n-butoxy)(sec-butyl)silane, tri(n-butoxy)(t-butyl)silane, tri(n-butoxy)(n-pentyl)silane, tri(n-butoxy)phenylsilane, tri(n-

36/26

butoxy)(2-methylphenyl)silane, tri(n-butoxy)(2,6-dimethylphenyl)silane, tri(n-butoxy)(2,4,6-trimethylphenyl)silane, tri(n-butoxy)cyclohexylsilane, triisobutoxymethylsilane, triisobutoxyethylsilane, triisobutoxy(n-propyl)silane, triisobutoxyisopropylsilane, triisobutoxy(n-butyl)silane, triisobutoxyisobutylsilane, triisobutoxy(sec-butyl)silane, triisobutoxy(t-butyl)silane, triisobutoxy(n-pentyl)silane, triisobutoxyphenylsilane, triisobutoxy(2-methylphenyl)silane, triisobutoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, triisobutoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, triisobutoxycyclohexylsilane, tri(t-butoxy)methylsilane, tri(t-butoxy)ethylsilane, tri(t-butoxy)(n-propyl)silane, tri(t-butoxy)isopropylsilane, tri(t-butoxy)(n-butyl)silane, tri(t-butoxy)isobutylsilane, tri(t-butoxy)(sec-butyl)silane, tri(t-butoxy)(t-butyl)silane, tri(t-butoxy)(n-pentyl)silane, tri(t-butoxy)phenylsilane, tri(t-butoxy)(2-methylphenyl)silane, tri(t-butoxy)(2,6-dimethylphenyl)silane, tri(t-butoxy)(2,4,6-trimethylphenyl)silane, tri(t-butoxy)cyclohexylsilane, tricyclohexoxymethylsilane, tricyclohexoxyethylsilane, tricyclohexoxy(n-propyl)silane, tricyclohexoxyisopropylsilane, tricyclohexoxy(n-butyl)silane, tricyclohexoxyisobutylsilane, tricyclohexoxy(sec-butyl)silane, tricyclohexoxy(t-butyl)silane, tricyclohexoxy(n-pentyl)silane, tricyclohexoxyphenylsilane, tricyclohexoxy(2-methylphenyl)silane, tricyclohexoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, tricyclohexoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, tricyclohexoxycyclohexylsilane, triphenoxymethylsilane, triphenoxyethylsilane, triphenoxy(n-propyl)silane, triphenoxyisopropylsilane, triphenoxy(n-butyl)silane, triphenoxyisobutylsilane, triphenoxy(sec-butyl)silane, triphenoxy(t-butyl)silane, triphenoxy(n-pentyl)silane, triphenoxyphenylsilane, triphenoxy(2-methylphenyl)silane, triphenoxy(2,6-dimethylphenyl)silane, triphenoxy(2,4,6-trimethylphenyl)silane, and triphenoxycyclohexylsilane.

[0091] In another embodiment, the one or more *in situ*-generated silane electron donor compounds of formula (5) are amidosilane electron donor compounds of formula:



3735

[0092] In formula (5b), R^a , R^4 , R^5 , R^c and R^d are as described above. Some examples of *in situ*-generated amidosilane electron donor compounds according to formula (5b) include $(CH_3)_3Si(NHCH_3)$, $(C_2H_5)_3Si(NHCH_3)$, $(n-C_3H_7)_3Si(NHCH_3)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(NHCH_3)$, $(n-C_4H_9)_3Si(NHCH_3)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(NHCH_3)$, $(tert-C_4H_9)_3Si(NHCH_3)$, $(cyclohexyl)_3Si(NHCH_3)$, $(phenyl)_3Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(tert-C_4H_9)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(C_2H_5)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(n-C_3H_7)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(n-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(tert-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(cyclohexyl)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(phenyl)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(tert-C_4H_9)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(C_2H_5)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(n-C_3H_7)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(n-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(tert-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(cyclohexyl)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(phenyl)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(tert-C_4H_9)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_3Si(N(cyclohexyl)_2)$, $(C_2H_5)_3Si(N(cyclohexyl)(CH_3))$, $Cl_3Si(N(CH_3)_2)$, $Cl_3Si(N(C_2H_5)_2)$, $Cl_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $Cl_3Si(N(iso-C_4H_9)_2)$, $Cl_3Si(N(tert-C_4H_9)_2)$, $Cl_3Si(N(cyclohexyl)_2)$, $Cl_3Si(N(cyclohexyl)(CH_3))$, $Cl_3Si(N(tert-C_4H_9)(CH_3))$, $Cl_2(CH_3)Si(N(CH_3)_2)$, $Cl_2(CH_3)Si(N(C_2H_5)_2)$, and $Cl(CH_3)_2Si(N(CH_3)_2)$, $Cl(CH_3)_2Si(N(C_2H_5)_2)$, wherein *iso-C₃H₇* is isopropyl, *iso-C₄H₉* is isobutyl, and *tert-C₄H₉* is tert-butyl.

[0093] After the alkoxysilane or amidosilane electron donor compound has been generated *in situ* by the steps described above, the resulting modified catalyst support material, which contains the *in situ*-generated alkoxysilane or amidosilane electron donor compound, is then combined with one or more catalytically active transition metal compounds (the transition metal component) to produce a catalyst precursor. The one or more catalytically active transition metal compounds are any metal compounds which

38
38

possess catalytic activity for the polymerization of an olefin, either alone or in the presence of a main group metal co-catalyst. Preferably, the catalytically active transition metal compounds are selected from the classes of catalytically active titanium and vanadium compounds.

[0094] Some examples of suitable titanium compounds include TiBr_3 , TiBr_4 , TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, and $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$. Of these, the titanium chlorides, particularly titanium tetrachloride, are preferred.

[0095] Some examples of suitable vanadium compounds include the vanadium halogenides (*e.g.*, VCl_3 and VCl_5), the vanadium oxyhalogenides (*e.g.*, vanadium(V) tribromide oxide, vanadium (V) trichloride oxide and vanadium (V) trifluoride oxide), the vanadium alkoxides (*e.g.*, vanadium (V) triisopropoxide oxide), and vanadium (IV) oxyacetylacetonate.

[0096] The catalyst precursor described above is then combined with one or more catalytically active main group metal compounds (*i.e.*, main group metal co-catalysts) to form the active catalyst. The one or more catalytically active main group metal compounds are preferably combined with the catalyst precursor during the polymerization reaction (*i.e.*, in the presence of the catalyst precursor and one or more olefin monomers) to produce the active polymerization catalyst. By being "catalytically active," a main group metal co-catalyst is required to form an active polymerization catalyst when combined with the transition metal-containing catalyst precursor described above.

[0097] In a preferred embodiment, the one or more main group co-catalysts are catalytically active aluminum compounds. Particularly preferred aluminum compounds are according to the formula $\text{AlR}^7\text{R}^8\text{R}^9$. In the formula, R^7 , R^8 , and R^9 each independently represent H; halo; a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic,

39/39

polycyclic, or fused hydrocarbon group described above, and more preferably having 1 to 10 carbon atoms; or an alkoxy group of formula $-OR^c$ wherein R^c represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group described above, and more preferably having 1 to 10 carbon atoms. When any of R^7 , R^8 , and R^9 represents a hydrocarbon group, the hydrocarbon group can be non-derivatized with one or more heteroatoms, or alternatively, derivatized with one or more heteroatoms.

[0098] Some examples of suitable aluminum compounds containing at least one aluminum-hydride bond include alane, methylaluminumhydride, dimethylaluminumhydride, ethylaluminumhydride, chloroaluminumhydride, and dichloroaluminumhydride.

[0099] Some examples of suitable aluminum compounds containing at least one aluminum-halide bond include aluminum fluoride, aluminum chloride, aluminum bromide, aluminum iodide, methylaluminumdichloride, dimethylaluminumchloride, ethylaluminumchloride, diethylaluminumchloride, n-propylaluminumdichloride, di(n-propyl)aluminumchloride, isopropylaluminumdichloride, diisopropylaluminumchloride, n-butylaluminumdichloride, di(n-butyl)aluminumchloride, isobutylaluminumdichloride, diisobutylaluminumchloride, t-butylaluminumdichloride, di(t-butyl)aluminumchloride, methylethylaluminumchloride, and methylisopropylaluminumchloride.

[00100] Some examples of suitable aluminum compounds containing only hydrocarbon groups (*i.e.*, organoaluminum compounds) include trimethylaluminum, triethylaluminum, tri(n-propyl)aluminum, triisopropylaluminum, tri(n-butyl)aluminum, triisobutylaluminum, tri(t-butyl)aluminum, tri(sec-butyl)aluminum, tri(n-pentyl)aluminum, triisopentylaluminum, tri(1-methylpentyl)aluminum, tri(2-methylpentyl)aluminum, tri(3-methylpentyl)aluminum, tri(4-methylpentyl)aluminum, tri(n-hexyl)aluminum, tri(1,2-dimethylbutyl)aluminum, tri(1,3-dimethylbutyl)aluminum, tri(1,1-dimethylbutyl)aluminum, tri(2,2-dimethylbutyl)aluminum, tri(3,3-

4040

dimethylbutyl)aluminum, tri(2-methylhexyl)aluminum, tri(3-methylhexyl)aluminum, tri(4-methylhexyl)aluminum, tri(5-methylhexyl)aluminum, tri(n-heptyl)aluminum, tri(1-methylhexyl)aluminum, tri(2-methylhexyl)aluminum, tri(3-methylhexyl)aluminum, tri(4-methylhexyl)aluminum, tri(5-methylhexyl)aluminum, tri(1,1-dimethylpentyl)aluminum, tri(2,2-dimethylpentyl)aluminum, tri(3,3-dimethylpentyl)aluminum, tri(4,4-dimethylpentyl)aluminum, tri(1,2-dimethylpentyl)aluminum, tri(1,3-dimethylpentyl)aluminum, tri(2,3-dimethylpentyl)aluminum, tri(1,4-dimethylpentyl)aluminum, tri(2,4-dimethylpentyl)aluminum, tri(2,2,3,3-tetramethylpropyl)aluminum, tri(n-octyl)aluminum, tri(n-nonyl)aluminum, tri(n-decyl)aluminum, methyldiethylaluminum, dimethylethylaluminum, methyl(n-propyl)aluminum, dimethyl(n-propyl)aluminum, dimethylisopropylaluminum, diisopropylmethylaluminum, diethyl(n-propyl)aluminum, diethylisopropylaluminum, diisopropylethylaluminum, dimethyl(n-butyl)aluminum, di(n-butyl)methylaluminum, dimethylisobutylaluminum, diisobutylmethylaluminum, di(t-butyl)methylaluminum, t-butyl dimethylaluminum, t-butyl diisopropylaluminum, dimethyl(n-pentyl)aluminum, dimethyl(n-octyl)aluminum, diisopropyl(n-octyl)aluminum, tricyclopentylaluminum, tricyclohexylaluminum, triphenylaluminum, methyldiphenylaluminum, and dimethylphenylaluminum.

[00101] Some examples of suitable aluminum compounds containing at least one aluminum-alkoxide bond include aluminum methoxide ($\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$), aluminum ethoxide, aluminum n-propoxide, aluminum isopropoxide, aluminum n-butoxide, aluminum isobutoxide, aluminum t-butoxide, aluminum n-pentoxide, dimethylaluminummethoxide, dimethylaluminumisopropoxide, methylaluminumdimethoxide, methylaluminumdiisopropoxide, dimethoxyaluminumchloride, and diisopropoxyaluminumchloride.

[00102] The transition metal catalyst component can include one or a suitable combination of catalytically active transition metal compounds, and preferably, any one or combination of the compounds described above. Similarly, the main group metal co-

4x41

catalyst can include one or a suitable combination of catalytically active main group metal compounds, and preferably, any one or combination of the compounds described above.

[00103] The catalytically active transition metal and main group metal co-catalyst compounds can be in any suitable physical form or in any suitable purity level. In addition, the catalytically active transition metal and co-catalyst compounds can be combined with any suitable atoms or chemical compounds which may, for example, enhance or benefit the polymerization process or production of the catalyst.

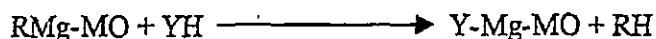
[00104] The starting catalyst support materials containing a magnesium component, described earlier, can be synthesized by any suitable means. For example, in one embodiment, a catalyst support material containing a magnesium(Y) component is synthesized by reacting an organomagnesium metal oxide support material with an alcohol compound or an amine compound.

[00105] The organomagnesium metal oxide support material includes an organomagnesium component and a metal oxide support component. Preferably, the organomagnesium component is a coating on the metal oxide support. The organomagnesium component is either bound or complexed to the metal oxide component.

[00106] The organomagnesium component is any compound or material containing magnesium atoms bound to one or more hydrocarbon groups. The hydrocarbon group bound to the magnesium is preferably any of the hydrocarbon groups described above. For example, the organomagnesium component can be according to the formula magnesium(R^b)_v, wherein R^b represents any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups described above. More preferably, R^b represents any of the hydrocarbon groups described above having 1 to 10 carbon atoms. The subscript v is preferably 1 or 2 depending on whether the organomagnesium compound or material is bound (where v is preferably 1) or is complexed (where v is preferably 2) to the metal oxide component.

9242

[00107] In a preferred method for producing a Mg(Y)-metal oxide support, an alcohol or amine compound (YH) is deprotonated by a hydrocarbon group on the organomagnesium component to form a volatile hydrocarbon and the Mg(Y) component. The following equation demonstrates this principle (wherein R is any of the hydrocarbon groups described above):



[00108] The alcohol used to react with the organomagnesium component can be any of the alcohols described above according to formula $\text{R}^a\text{-OH}$. Some examples of suitable alcohols include methanol, ethanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, iso-butanol, tert-butanol, sec-butanol, 1-pentanol, iso-pentanol, neo-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-ethylhexanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, phenol, 2-methylphenol, 2,6-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, and 2,4,6-trimethylphenol. A particularly preferred alcohol is ethanol.

[00109] The amine used to react with the organomagnesium component can be any suitable amine. Preferably, the amine is of the formula $\text{R}^c\text{R}^d\text{NH}$, wherein R^c and R^d each independently represents H or any of the saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups described above, and preferably having 1 to 10 carbon atoms. Optionally, R^c and R^d can connect to form a nitrogen ring group. The amine compound has at least one nitrogen atom, and can have any suitable number of additional nitrogen atoms or other heteroatoms.

[00110] Some preferred amine compounds according to the formula $\text{R}^c\text{R}^d\text{NH}$ above include ammonia, methylamine, ethylamine, hydroxylamine, n-propylamine, isopropylamine, n-butylamine, isobutylamine, sec-butylamine, t-butylamine, dimethylamine, diethylamine, methylethylamine, n-propylmethylamine, di(n-propyl)amine, diisopropylamine, di(n-butyl)amine, diisobutylamine, di(sec-butyl)amine, di(t-butyl)amine, isopropylmethylamine, n-butylmethylamine, isobutylmethylamine, t-

4343

butylmethanamine, isobutylethylamine, t-butylethylamine, vinylamine, vinylmethanamine, benzylamine, benzylmethanamine, 1,2-ethylenediamine, 1,3-propylenediamine, piperidine, piperazine, imidazole, pyrrole, and pyrrolidine.

[00111] In accordance with the invention, the molar equivalents of the alcohol or amine with respect to the organomagnesium component is preferably adjusted to quantitatively convert the organomagnesium component to the magnesium(Y) component. Preferably, there is no significant excess of the alcohol or amine beyond that required for the quantitative conversion of organomagnesium component to the magnesium(Y) component. The optimal molar equivalents of the alcohol can be conveniently calculated according to the following formula:

$$Eq_{(YH)} = 2 \times \frac{[(\text{mmole MgR/g support}) - 2.1 - 0.55 \times \text{wt\% (H}_2\text{O)/support}]}{[\text{mmole MgR/g support}]}$$

[00112] In the above formula, $Eq_{(YH)}$ stands for the molar equivalents of alcohol or amine compound relative to the molar amount of magnesium; "mmole MgR/g support" stands for the mmoles of magnesium in the organomagnesium component per gram of solid support; and "wt% (H₂O)/support" stands for the weight percent of physically adsorbed water on the solid support.

[00113] Preferably, the molar equivalent of alcohol or amine used is at least about as much as, while not exceeding by more than about fifteen percent, the value of $Eq_{(YH)}$ as determined by the formula above. More preferably, the molar equivalent of alcohol or amine does not exceed $Eq_{(YH)}$ by more than about 10%, more preferably about 8%, more preferably about 6%, more preferably about 4%, and even more preferably about 2%.

[00114] A catalyst support material containing an alcohol-adducted magnesium halide component can be synthesized by any appropriate means. For example, in a preferred embodiment, the alcohol-adducted magnesium halide component is synthesized by complexing a magnesium halide metal oxide support material with an alcohol compound of formula R^a-OH (wherein R^a is as described above) by any suitable means known in the

444

art. The alcohols described and exemplified above according to the formula R^a-OH apply herein as well.

[00115] In a preferred embodiment, the catalyst support material is produced by contacting an organomagnesium-metal oxide catalyst support or a magnesium halide-metal oxide support with an alcohol or amine compound under suitable conditions. Suitable conditions include, *inter alia*, a suitable amount of time, temperature, and pressure during which contact occurs.

[00116] For example, a $Mg(X)$ -metal oxide catalyst support is preferably produced by contacting an organomagnesium-metal oxide catalyst support with an alcohol or amine compound under reactions suitable for the reaction of the organomagnesium component with the alcohol or amine. Alternatively, an alcohol-adducted magnesium halide-metal oxide catalyst support is preferably produced by contacting a magnesium halide-metal oxide support with an alcohol under conditions suitable for the adduction (*i.e.*, complexation) of the alcohol with the magnesium halide component.

[00117] The organomagnesium or magnesium-halide metal oxide supports can be contacted with the alcohol and/or amine compound by any suitable means. For example, the support material can be contacted with the alcohol or amine compound in the vapor phase. More preferably, the organomagnesium or magnesium-halide metal oxide support materials are contacted with the alcohol or amine compound in a suitable liquid medium.

[00118] The magnesium halide metal oxide support material includes a magnesium halide component bound or complexed to a metal oxide component. The magnesium halide component includes, *minimally*, discrete molecules or a repeating chemical structure incorporating a magnesium halide ($Mg-X$) bond wherein X is a halide. The halide (X) can be, for example, fluoride, chloride, bromide, iodide, or a combination thereof. Preferably, the halide is chloride. More preferably, the magnesium halide component is according to the formula MgX_2 , and even more preferably, $MgCl_2$. The magnesium halide units can be non-complexed to other molecules, or alternatively,

8/24/08

complexed to one or more molecules. For example, the magnesium halide units may be complexed to solvent molecules, *e.g.*, $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ or $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wherein EtOH is ethanol and *x* is any suitable value.

[00119] The magnesium halide metal oxide support material can be produced by any suitable method. In a preferred embodiment, the magnesium halide metal oxide support material is produced by reacting an organomagnesium-coated metal oxide support material, as described above, with a suitable halogenating agent. A suitable halogenating agent must be capable of converting the organomagnesium component to a magnesium halide component. Some examples of suitable halogenating agents include hydrogen halides, dihalogens, silane chlorides (*e.g.*, tetrachlorosilane), and carbon chlorides (such as carbon tetrachloride).

[00120] Preferably, the halogenating agent is a hydrogen halide according to the formula HX or a dihalogen molecule according to the formula X_2 wherein H is a hydrogen atom and X is a halogen atom. Preferably, the halogen atom is a chlorine atom. Some examples of particularly preferred halogenating agents include hydrogen chloride (HCl) and chlorine (Cl_2).

[00121] The starting organomagnesium metal oxide support material can be produced by any suitable method. Preferably, the organomagnesium metal oxide support is generated by combining a metal oxide support material with one or more organomagnesium compounds. The organomagnesium compounds are required, under suitable conditions, to bond or complex with the metal oxide support material. Once bound or complexed, the organomagnesium compound preferably retains at least some portion of the hydrocarbon groups attached to the magnesium.

[00122] The one or more organomagnesium compounds preferably dissolve in an amount of at least 5 % by weight at ambient temperature in an aliphatic or aromatic hydrocarbon solvent essentially devoid of oxygenated co-solvents such as ethers. One or more solubilizing aides may be combined with the organomagnesium compound to

4846

increase its solubility in the hydrocarbon solvent. For example, a suitable organometallic compound, such as a tris(alkyl)aluminum compound, may be added in order to increase the solubility of the organomagnesium compound.

[00123] Preferably, the organomagnesium compound is according to the formula $Mg(R^b)_2$, wherein R^b is as described above. Preferably, R^b is selected from any of the hydrocarbon groups described above and having 1 to 10 carbon atoms. Some examples of suitable organomagnesium compounds include dimethylmagnesium, diethylmagnesium, ethylmethylmagnesium, di-(n-propyl)magnesium, diisopropylmagnesium, n-propylmethylmagnesium, isopropylmethylmagnesium, di-(n-butyl)magnesium, di-(sec-butyl)magnesium, diisobutylmagnesium, di-(tert-butyl)magnesium, di(n-pentyl)magnesium, diisopentylmagnesium, di(n-hexyl)magnesium, di(n-heptyl)magnesium, di(n-octyl)magnesium, n-butylmethylmagnesium, n-butylethylmagnesium, n-butyl(sec-butyl)magnesium, methyloctylmagnesium, n-butylmethylmagnesium, methyl(benzyl)magnesium, ethyl(benzyl)magnesium, dibenzylmagnesium, methyl(phenyl)magnesium, ethyl(phenyl)magnesium, diphenylmagnesium, bis(2-methylphenyl)magnesium, bis(2,6-dimethylphenyl)magnesium, bis(2,4,6-trimethylphenyl)magnesium, (2,6-dimethylphenyl)methylmagnesium, dicyclohexylmagnesium, cyclohexylmethylmagnesium, cyclohexylethylmagnesium, cyclohexylisopropylmagnesium, bis(cyclopentadienyl)magnesium, methylcyclopentadienylmagnesium, ethylcyclopentadienylmagnesium, isopropylcyclopentadienylmagnesium, bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium, and bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium.

[00124] In a preferred embodiment, at least some portion of the method for producing the polymerization catalyst is conducted in a liquid medium. Any liquid medium which does not interfere with production of the catalyst or with the intended function of the catalyst for polymerizing olefins can be used according to the present invention. A preferred liquid medium in which to contact the magnesium support material with the

§ 247

alcohol or amine compound, but by no means the only suitable liquid medium, is a hydrocarbon solvent. The hydrocarbon solvent is any solvent other than water or water-soluble solvents. Some examples of suitable hydrocarbon solvents include the hexanes, heptanes, octanes, toluenes, benzene, xylenes, ethylbenzene, diethylbenzenes, and ethers.

[00125] In a preferred embodiment, a catalyst precursor is produced according to the following method. An organomagnesium metal oxide support is first produced by using a two-stage process, as follows. First, a particulate porous support of an inorganic metal oxide is suspended in an inert solvent. Preferably, the inert solvent is a liquid alkane (e.g., hexane, heptane, octane, etc.) or aromatic hydrocarbon solvent (e.g., toluene or ethylbenzene). The resulting slurry is then treated with a solution of a hydrocarbon-soluble organomagnesium compound in an amount which is approximately in a 2:1 molar ratio of metal oxide to magnesium. The mixture is then preferably heated to a temperature of from about 10°C to about 120°C for about thirty minutes to about five hours, typically while stirring. Next, a stoichiometric amount of a C₁-C₈ alcohol compound is added at a temperature between about -20°C and 50°C, more preferably between 0°C and 10°C, and then heated up to approximately 40°C to 80°C, or to the boiling point of the solvent, for a period of approximately 20 to 90 minutes.

[00126] The contents are then cooled and one or more silane halide compounds are added to the mixture. The silane halide compound can be used in a stoichiometric, higher than stoichiometric, or lower than stoichiometric amount as compared to the amount of ethanol added. The mixture is again heated, preferably to about 40°C to 80°C, or to the boiling point of the solvent, and held at this temperature for about fifteen to forty-five minutes. The solution is then preferably cooled to approximately -20°C to 40°C, and more preferably between 0°C and 20°C.

[00127] Next, a compound of titanium or vanadium is added in an amount of preferably from about 1 to about 15 times, more preferably from about 2 to about 10 times, the moles of magnesium. The resulting mixture is allowed to react, preferably while stirring,

48-48

for approximately thirty minutes to one hour at a temperature in the range of from about 10°C to 150°C, and more preferably from about 60°C to about 120°C. The resulting solid product is then collected by filtration and washed with a hydrocarbon solvent.

[00128] In the second stage, the solid product resulting from the first stage is extracted with an excess of, *e.g.*, titanium tetrachloride, preferably as a solution of titanium tetrachloride in an inert solvent, preferably a C₇-C₁₀ alkylbenzene, containing at least 5% by weight of titanium tetrachloride. Typically, the extraction is continued for about thirty minutes to three hours, more preferably about two hours, at about 90°C to about 150°C. The product is washed with a hydrocarbon solvent until the content of titanium tetrachloride in the filtrate is less than approximately 2% by weight.

[00129] The solid catalytic component preferably has a molar ratio of the inorganic oxide to the compound of titanium or vanadium in the range of from 1000 to 1, more preferably from 100 to 2, and in particular from 50 to 3.

[00130] Preferably, the aluminum co-catalyst is added to the titanium-containing catalyst precursor, described above, during the polymerization reaction in such an amount that the atomic ratio of the aluminum compound to the catalytically active transition metal (*i.e.*, titanium) is from about 10:1 to about 800:1, and more preferably from about 20:1 to about 200:1.

[00131] In addition to the aluminum compound, the catalytic system of the invention can optionally include an external electron donor compound. Some examples of suitable external electron donor compounds include mono- and poly-functional carboxylic acids, carboxylic anhydrides, carboxylic esters, ketones, ethers, alcohols, lactones, organophosphorus, and alkoxysilicon compounds. A mixture of two or more external electron donor compounds may also be used. Particularly preferred external electron donor compounds are selected from the class of alkoxysilicon compounds, and even more preferably, from the alkoxysilicon compounds according to formula (5), as described above.

4949

[00132] Some particularly preferred external electron donor compounds include diisopropyldimethoxysilane, isobutylisopropyldimethoxysilane, diisobutyldimethoxysilane, dicyclopentyldimethoxysilane, cyclohexylmethyldimethoxysilane, dicyclohexyldimethoxysilane, isopropyl-(tert-butyl)dimethoxysilane, isopropyl-(sec-butyl)dimethoxysilane, and isobutyl-(sec-butyl)dimethoxysilane.

[00133] The aluminum co-catalyst and one or more external electron donor compounds can be contacted with the transition metal-containing catalyst precursor in any suitable order, or as a combined mixture, normally at a temperature in the range of from about 0°C to about 200°C, preferably from about 20°C to about 90°C and at a pressure of from about 1 to about 100 bar, and more preferably from about 1 to about 40 bar.

[00134] In another aspect, the invention is directed to a method for polymerizing one or more olefins by contacting one or more olefin monomers with the polymerization catalyst of the invention under conditions suitable for the polymerization of the olefin monomers. The polymerization catalyst of the invention is particularly suited for the polymerization of 1-alkene olefins. Some particularly suitable 1-alkenes are those having a maximum of about ten carbon atoms. Some examples of such 1-alkene olefins include ethene, vinyl chloride ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), vinyl fluoride ($\text{CH}_2=\text{CHF}$), vinylidene chloride ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$), vinylidene fluoride ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$), tetrafluoroethene ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), propene, 2-methylpropene, 2-chloropropene, 3-chloropropene, 1-chloro-2-methylpropene, 3-chloro-2-methylpropene, 1,3-dichloropropene, 1-butene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 2,3-dimethyl-1-butene, 3,3-dimethyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 5-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4-methyl-1-heptene, 5-methyl-1-heptene, 6-methyl-1-heptene, 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene), 2,3-dichloro-1,3-butadiene, isoprene, chloroprene, 1,2-divinylbenzene, 1,3-divinylbenzene, 1,4-divinylbenzene, and styrene.

50/90

[00135] In addition to the 1-alkenes exemplified above, a variety of functionalized 1-alkenes can also be suitable substrates for polymerization according to the present invention. Some examples of suitable functionalized 1-alkene monomers include acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$), acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$), acrylic acid, methylacrylate ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$), ethylacrylate, *n*-propyl acrylate, *iso*-propyl acrylate, *n*-butyl acrylate, *iso*-butyl acrylate, *sec*-butyl acrylate, *tert*-butyl acrylate, methacrylic acid ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$), methyl methacrylate ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$), ethyl methacrylate, propyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate, *iso*-butyl methacrylate, *sec*-butyl methacrylate, *tert*-butyl methacrylate, fumaric acid, maleic acid, 3-methacrylic acid, 3,3-dimethylacrylic acid, 2,3-dimethylacrylic acid, 2-fluoroacrylic acid, 3-chloroacrylic acid, 2-cyanoacrylic acid, hydroxyethylacrylate, hydroxyethylmethacrylate, aminoethylacrylate, aminoethylmethacrylate, *N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate, *t*-butylaminoethylacrylate, vinyl acetate, and 3-butenic acid.

[00136] The polymer can be derived from a single type of olefin monomer, thus forming a homopolymer. Some examples of suitable homopolymers include polyethylene, linear unbranched polyethylene, polypropylene (isotactic and syndiotactic), and polyvinylchloride.

[00137] The polymer can also be derived from two or more different types of olefin monomers, thus forming a copolymer. The copolymer can include, for example, terpolymers and tetrapolymers. Preferably, at least one of the monomers used for producing a copolymer is a 1-alkene monomer.

[00138] The copolymers can have any distribution of the monomer units. For example, the copolymer can be a random copolymer, an alternating copolymer, a block copolymer, a graft copolymer, or a combination thereof.

[00139] The polymerization catalyst of the invention is particularly suited for use in the production of propylene (*i.e.*, propene) polymers. The propylene polymers include both homopolymers of propylene as well as copolymers of propylene. The copolymers of

51
51

propylene include propylene and any number of other alkenes other than propylene. Preferably, the one or more 1-alkenes other than propylene have up to 10 carbon atoms.

[00140] The polymerization reaction can be carried out in any common reactor suitable for the polymerization of olefins. Additionally, the reaction can be conducted in a batchwise or continuous mode. The reaction can also be conducted in solution (*i.e.*, as bulk phase), as suspension polymerization or as gas phase polymerization. Examples of suitable reactors include continuously operated stirred reactors, loop reactors, fluid bed reactors, or horizontal or vertical stirred powder bed reactors. The polymerization may also be carried out in a series of consecutively coupled reactors. The reaction time depends on the chosen reaction conditions. Typically, the reaction time is from about 0.2 to about 20 hours, and more typically from about 0.5 to about 10 hours.

[00141] The polymerization is conducted at a temperature preferably in the range of from about 20°C to about 150°C, more preferably from about 50°C to about 120°C, and even more preferably from about 60°C to about 90°C. The polymerization is conducted at a pressure preferably in the range of from about 1 to 100 bar, more preferably from about 15 to about 40 bar, and even more preferably from about 20 to about 35 bar.

[00142] The molecular weight of the resulting polymers may be controlled and adjusted over a wide range by adding polymer chain transfer or termination inducing agents as commonly used in the art of polymerization, such as hydrogen. In addition, an inert solvent, such as toluene or hexane, or an inert gas, such as nitrogen or argon, and smaller amounts of a powdered polymer, *e.g.*, polypropylene powder, may be added during the polymerization process or added to the final polymer.

[00143] The average molecular weights of the polymers produced by using the method of the invention can be typically in the range of from about 10,000 to 1,000,000 g/mole with melt flow rates in the range of from about 0.1 to 100 g/10 min or about 0.5 to 50 g/10 min. By at least one method, the melt flow rate corresponds to the amount of polymer which is pressed within 10 minutes from a test instrument in accordance with

5252

ISO 1133 at a temperature of 230 °C and under a load of 2.16 kg.

[00144] In addition, the resulting polymers, as obtained according to the method of the invention can be further processed. For example, the polymers may be pressed, molded, extruded, or pelletized to produce various end products; including films, fibers, moldings, powders, containers, or beads.

[00145] Examples have been set forth below for the purpose of illustration. The scope of the invention is not to be in any way limited by the examples set forth herein.

Example 1

Synthesis of a Catalyst precursor via a Mg(Y)-Metal Oxide Catalyst Support

[00146] Ten grams of Grace Davison's Syllopol 2229 are charged to a 1000 ml, four-neck flask and then suspended in 150 ml of ethylbenzene. While stirring the mixture with a glass rod equipped with a Teflon paddle, 76 ml of 15 wt.% butylethylmagnesium are slowly added at room temperature (SiO_2/Mg molar ratio = 2/1). The contents are heated to 95°C, held there for 30 minutes, and then cooled to 5°C. Then 6.1 ml of EtOH diluted with an equal amount of ethylbenzene are slowly added to the flask. The mixture is then heated to 60°C and held there for 30 minutes.

[00147] The contents are then cooled to room temperature and 11.2 ml (13.7 grams) of diphenyldichlorosilane are added. The mixture is again heated to 60°C, held there for 30 minutes and then cooled to +10°C. 53.8 ml of titanium tetrachloride (35.8 grams) are slowly added. The mixture is finally heated and held at 105°C for 1 hour.

[00148] The catalyst is subsequently extracted for 2 hours at 120°C using a 10 vol% mixture of titanium tetrachloride and ethylbenzene. After extraction, the solid is collected, washed thoroughly to remove excess titanium tetrachloride, and then vacuum dried.

5/63

Example 2

Synthesis of a Catalyst precursor via a Alcohol-Adducted Magnesium Halide-Metal
Oxide Catalyst Support

[00149] Ten grams of Grace Davison's Syllopol 2229 are charged to a 1000 ml four-neck flask and then suspended in 150 ml of ethylbenzene. While stirring the mixture with a glass rod equipped with a Teflon paddle, 76 ml of 15 wt.% butylethylmagnesium are slowly added at room temperature (SiO_2/Mg molar ratio = 2/1). The contents are heated to 95°C, held there for 30 minutes, and then cooled to room temperature. Gaseous HCl is then introduced into the mixture using a Teflon tube. HCl is slowly bubbled into the slurry until all the magnesium has been chlorinated. Completion of the chlorination can be determined by monitoring the flow rate differences between inlet and outlet bubblers. As the chlorination reaches completion, the flow rates will approach one another. Once the chlorination is complete, the excess HCl is removed by sparging the bright yellow suspension with nitrogen.

[00150] Subsequently, 12 ml of ethanol (0.2125 moles) are added and the slurry heated to 80°C for 15 minutes. The mixture is then cooled to +10°C, before adding 25.6 ml of dicyclohexyldichlorosilane. The mixture is heated to 60°C, then held there for 30 minutes, and then cooled to +10°C. Then 53.8 ml of titanium tetrachloride (35.8 grams) are slowly added. The mixture is then heated and held at 105°C for 1 hour.

[00151] The catalyst is subsequently extracted for two hours at 120°C using a 10 vol% mixture of titanium tetrachloride and ethylbenzene. After extraction, the solid is collected, washed thoroughly to remove excess titanium tetrachloride, and then vacuum dried.

54
94

Example 3

Bulk Polymerization Procedure

[00152] 0.5 grams of hydrogen are added to a 5-liter reactor using a mass flow meter. Five milliliters of 1.6M triethylaluminum and two milliliters of 0.1M "C-donor" (cyclohexylmethyldimethoxysilane) are then flushed into the reactor using 900 g of liquid propylene at ambient temperature. After stirring for 2 minutes, the catalyst (25 mg slurried in 10 ml of heptane) is flushed into the reactor with another of 900 g of liquid propylene. The reactor is heated to 70°C in 10 minutes and held at 70°C for 1 hour. After 60 minutes of polymerization, the reaction is terminated by venting the unreacted propylene and cooling to the reactor to room temperature. The polypropylene homopolymer is recovered and the catalytic productivity (g polymer/g solid catalytic component in 1 hour) is determined gravimetrically. The melt flow rate and the isotacticity index of the polymer, based on the xylene solubles, are determined on the dry reactor powder.

Example 4

Gas Phase Polymerization Procedure

[00153] 0.08 grams of hydrogen are added to a 5-liter reactor using a mass flow meter. 1.5 milliliters of 1.6M triethylaluminum and 1.2 milliliters of 0.025M "C-donor" (cyclohexylmethyldimethoxysilane) are then flushed into the reactor using 160g of liquid propylene at ambient temperature. The reactor is heated to 40°C; at which point the catalyst (25 mg slurried in 10 ml of heptane) is flushed into the reactor with another 260g of liquid propylene. The reactor is then heated to 75°C in 10 min and held at 75°C and 400 psig for 1 hour by feeding gaseous propylene on demand. After 60 minutes, the polymerization reaction is terminated by venting the unreacted propylene and cooling to room temperature. The polypropylene homopolymer is recovered and the catalytic productivity (g polymer/g solid catalytic component in 1 hour) determined.

SS65

gravimetrically. The melt flow rate and the isotacticity index of the polymer, based on the xylene solubles, are determined on the dry reactor powder.

[00154] Thus, whereas there have been described what are presently believed to be the preferred embodiments of the present invention, those skilled in the art will realize that other and further embodiments can be made without departing from the spirit of the invention, and it is intended to include all such further modifications and changes as come within the true scope of the claims set forth herein.

5656

WE CLAIM:

1. A method for producing a polymerization catalyst, the method comprising:
 - (a) providing a catalyst support material comprising a magnesium component bound or complexed to a metal oxide component, said magnesium component being either a magnesium(Y) component wherein Y is an alkoxide group or amido group, or an alcohol-adducted magnesium halide component, provided that when the magnesium component is the magnesium(Y) component then any magnesium halide component is excluded from the catalyst support material, and when the magnesium component is the alcohol-adducted magnesium halide component then a magnesium(Y) component and any organomagnesium component are excluded from the catalyst support material;
 - (b) reacting the magnesium component with one or more silane halide compounds to provide a modified catalyst support material by either:
 - (i) reacting the magnesium(Y) component with one or more silane halide compounds capable of converting the magnesium(Y) component to a magnesium halide component and capable of being converted to either one or more alkoxysilane electron donor compounds when Y is an alkoxide group or to one or more amidosilane electron donor compounds when Y is an amido group, or
 - (ii) reacting the alcohol-adducted magnesium halide component with one or more silane halide compounds capable of reacting with the adducted alcohol to form one or more alkoxysilane electron donor compounds,wherein said modified catalyst support material comprises said one or more alkoxysilane electron donor compounds or said one or more amidosilane electron donor compounds and a magnesium halide component bound or complexed to the metal oxide component;
- (c) combining said modified catalyst support material of step (b) with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst precursor; and

5757

(d) combining said catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds, thereby producing said polymerization catalyst.

2. A method according to claim 1, wherein the silane halide compound is according to the formula:



wherein R^1 , R^2 , and R^3 each independently represent H, or a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 50 carbon atoms, wherein one or more hydrocarbon groups are either non-derivatized with heteroatoms, or optionally, independently derivatized with one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, or halogen atoms, and wherein optionally, when two or three of R^1 , R^2 , and R^3 are said hydrocarbon groups, two or three of said hydrocarbon groups are connected to form a silicon-containing ring or polycyclic ring system;

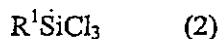
X represents a halogen atom; and

m, n, and r independently represent 0 or 1.

3. A method according to claim 2, wherein X represents a chlorine atom.

4. A method according to claim 3, wherein R^1 , R^2 , and R^3 independently represent saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon groups having 1 to 10 carbon atoms, said hydrocarbon groups being non-derivatized with heteroatoms.

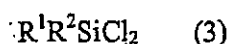
5. A method according to claim 4, wherein the silane halide compound is according to the formula:



wherein R^1 is as defined in claim 4.

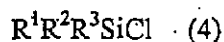
57858

6. A method according to claim 4, wherein the silane halide compound is according to the formula:



wherein R^1 and R^2 are as defined in claim 4.

7. A method according to claim 4, wherein the silane halide compound is according to the formula:



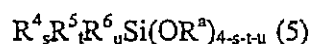
wherein R^1 , R^2 , and R^3 are as defined in claim 4.

8. A method according to claim 1, wherein the one or more silane halide compounds are selected from the group consisting of diphenyldichlorosilane, dicyclohexyldichlorosilane, and tetrachlorosilane.

9. A method according to claim 1, wherein the catalyst support material comprises a magnesium(Y) component bound or complexed to a metal oxide component.

10. A method according to claim 9, wherein the magnesium(Y) component is a magnesium(alkoxide) component according to the formula $-Mg(OR^a)$ wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, said magnesium(alkoxide) component reacting with one or more silane halide compounds to provide one or more alkoxysilane electron donor compounds.

11. A method according to claim 10, wherein said one or more alkoxysilane electron donor compounds are according to the formula:



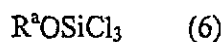
8/59

wherein R^4 , R^5 , and R^6 each independently represent H, halide, or a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 50 carbon atoms, wherein one or more hydrocarbon groups are either non-derivatized with heteroatoms, or optionally, independently derivatized with one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, or halogen atoms, and wherein optionally, when two or three of R^4 , R^5 , and R^6 are said hydrocarbon groups, two or three of said hydrocarbon groups are connected to form a silicon-containing ring or polycyclic ring system;

R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms; and

s, t, and u independently represent 0 or 1.

12. A method according to claim 11, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

13. A method according to claim 11, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

14. A method according to claim 11, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



6060

wherein R^3 , R^4 , and R^5 each independently represent a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

15. A method according to claim 1, wherein the catalyst support material comprises an alcohol-adducted magnesium halide component bound or complexed to a metal oxide component.

16. A method according to claim 15, wherein the alcohol-adducted magnesium halide component is according to the formula $MgX_2 \cdot xR^aOH$ wherein X represents a halogen atom, R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, and x has a suitable value greater than zero.

17. A method according to claim 16, wherein the halide is chloride and x has a minimum value of about 1 and a maximum value of about 3.

18. A method according to claim 15, wherein said alcohol-adducted magnesium halide component reacts with one or more silane halide compounds capable of reacting with the adducted alcohol to form one or more alkoxysilane electron donor compounds by an acid elimination reaction, said one or more alkoxysilane electron donor compounds according to the formula:



wherein R^4 , R^5 , and R^6 each independently represent H, halide, or a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 50 carbon atoms, wherein one or more hydrocarbon groups are either non-derivatized with heteroatoms, or optionally, independently derivatized with one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, or halogen atoms, and wherein optionally, when two or three of R^4 , R^5 , and R^6 are said hydrocarbon groups, two or three

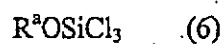
6161

of said hydrocarbon groups are connected to form a silicon-containing ring or polycyclic ring system;

R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms; and

s, t, and u independently represent 0 or 1.

19. A method according to claim 18, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

20. A method according to claim 18, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

21. A method according to claim 18, wherein the alkoxysilane electron donor compound is according to the formula:



wherein R^a , R^4 and R^5 each independently represent a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, or cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

6262

22. A method according to claim 1, wherein said metal oxide support material comprises a silicon oxide material.
23. A method according to claim 9 further comprising generating said catalyst support material by a method comprising reacting an organomagnesium-coated metal oxide support material, said organomagnesium-coated metal oxide support material comprising an organomagnesium component of formula $\text{magnesium}(\text{R}^b)_v$ bound or complexed to a metal oxide component, with an alcohol compound of formula $\text{R}^a\text{-OH}$ or an amine compound of formula $\text{R}^c\text{R}^d\text{NH}$, wherein R^a and R^b each independently represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms; R^c and R^d each independently represents H or a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, and wherein optionally, R^c and R^d connect to form a nitrogen ring group; and v is 1 or 2.
24. A method according to claim 23 further comprising generating said organomagnesium-coated metal oxide support material by combining a metal oxide support material with one or more organomagnesium compounds under conditions suitable for the bonding or complexing of the one or more organomagnesium compounds with the metal oxide support material.
25. A method according to claim 24, wherein said organomagnesium compound is according to the formula $\text{Mg}(\text{R}^b)_2$, wherein each R^b independently represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.
26. A method according to claim 15 further comprising generating said catalyst support material by a method comprising complexing a magnesium halide metal oxide support material with an alcohol compound of formula $\text{R}^a\text{-OH}$ wherein R^a represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, wherein said magnesium halide metal

6363

oxide support material comprises a magnesium halide component bound or complexed to a metal oxide component.

27. A method according to claim 26 further comprising generating said magnesium halide metal oxide support material by reacting an organomagnesium-coated metal oxide support material, said organomagnesium-coated metal oxide support material comprising an organomagnesium component of formula magnesium(R^b)_v bound or complexed to a metal oxide component, with a suitable halogenating agent capable of converting said organomagnesium component to a magnesium halide component, wherein R^b independently represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and v is 1 or 2.

28. A method according to claim 27, wherein the halogenating agent has the formula HX or X₂ wherein H is a hydrogen atom and X is a halogen atom.

29. A method according to claim 28, wherein X represents a chlorine atom.

30. A method according to claim 27 further comprising generating said organomagnesium-coated metal oxide support material by combining a metal oxide support material with an organomagnesium compound, said organomagnesium compound bonding or complexing with the metal oxide support material.

31. A method according to claim 30, wherein said organomagnesium compound is according to the formula Mg(R^b)₂, wherein each R^b independently represents a saturated or unsaturated, straight-chained or branched, cyclic, polycyclic, or fused hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms.

32. A method according to claim 1, wherein said one or more catalytically active transition metal compounds are selected from the group consisting of catalytically active titanium and vanadium compounds.

6454

33. A method according to claim 1, wherein said one or more catalytically active main group metal compounds are one or more catalytically active aluminum compounds.

34. A method according to claim 1, wherein at least some portion of the method is conducted in a hydrocarbon solvent.

35. A method according to claim 1, further comprising treating the polymerization catalyst with an external electron donor compound.

36. A method according to claim 35, wherein the external electron donor is selected from the group consisting of monofunctional and polyfunctional carboxylic acids, carboxylic anhydrides, carboxylic esters, ketones, ethers, alcohols, lactones, organophosphines, and siloxanes.

37. A method for polymerizing one or more olefins, the method comprising:

a) providing a polymerization catalyst produced according to a method comprising:

(I) providing a catalyst support material comprising a magnesium component bound or complexed to a metal oxide component, said magnesium component being either a magnesium(Y) component wherein Y is an alkoxide group or amido group, or an alcohol-adducted magnesium halide component, provided that when the magnesium component is the magnesium(Y) component then any magnesium halide component is excluded from the catalyst support material, and when the magnesium component is the alcohol-adducted magnesium halide component then a magnesium(Y) component and any organomagnesium component are excluded from the catalyst support material;

(II) reacting the magnesium component with one or more silane halide compounds to provide a modified catalyst support material by either:

65

(i) reacting the magnesium(Y) component with one or more silane halide compounds capable of converting the magnesium(Y) component to a magnesium halide component and capable of being converted to either one or more alkoxysilane electron donor compounds when Y is an alkoxide group or to one or more amidosilane electron donor compounds when Y is an amido group, or

(ii) reacting the alcohol-adducted magnesium halide component with one or more silane halide compounds capable of reacting with the adducted alcohol to form one or more alkoxysilane electron donor compounds,

wherein said modified catalyst support material comprises said one or more alkoxysilane electron donor compounds or said one or more amidosilane electron donor compounds and a magnesium halide component bound or complexed to the metal oxide component; and

(III) combining the modified catalyst support material of step (b) with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst precursor; and

(IV) combining the catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds, thereby producing said polymerization catalyst; and

b) contacting the one or more olefins with said polymerization catalyst under polymerization reaction conditions, thereby producing a polymerization product of one or more olefins.

38. A method according to claim 37, wherein the one or more olefins include propene.

39. A method for producing a polymerization catalyst, the method comprising:

(a) providing a catalyst support material comprising a magnesium(alkoxide) component bound or complexed to a metal oxide component, wherein said catalyst support material excludes a magnesium halide component;

(b) reacting the magnesium(alkoxide) component with one or more silane halide compounds to provide a modified catalyst support comprising one or more alkoxysilane electron donor compounds and a magnesium halide component bound or complexed to the metal oxide component, wherein said silane halide compounds are capable of converting the magnesium(alkoxide) component to a magnesium halide component and capable of being converted to one or more alkoxysilane electron donor compounds by reaction with the magnesium(alkoxide) component;

(c) combining said modified catalyst support material with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst precursor; and

(d) combining said catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds, thereby producing said polymerization catalyst.

40. A method for producing a polymerization catalyst, the method comprising:

(a) providing a catalyst support material comprising an alcohol-adducted magnesium halide component bound or complexed to a metal oxide component, wherein said catalyst support material excludes a magnesium(alkoxide) component and any organomagnesium component;

(b) reacting the alcohol-adducted magnesium halide component with one or more silane halide compounds to provide a modified catalyst support comprising one or more alkoxysilane electron donor compounds and a magnesium halide component bound or complexed to the metal oxide component, wherein said silane halide compounds are

6767

capable of reacting with the adducted alcohol to form one or more alkoxysilane electron donor compounds by an acid elimination pathway;

(c) combining said modified catalyst support material with one or more catalytically active transition metal compounds to provide a catalyst precursor; and

d) combining said catalyst precursor with one or more catalytically active main group metal compounds, thereby producing said polymerization catalyst.

62/60

CATALIZADOR ZIEGLER-NATTA CON DONANTE GENERADO IN SITU**CAMPO DE LA INVENCION**

5 [0001] La presente invención se relaciona con métodos para producir catalizadores de polimerización, particularmente catalizador Ziegler-Natta, así como también métodos para utilizar estos catalizadores en reacciones de polimerización.

10 **ANTECEDENTE DE LA INVENCION**

[0002] El catalizador Ziegler-Natta es bien conocido por su uso en la producción de polímeros lineales estereoregulados a partir de monómeros 1-alqueno. Algunos ejemplos de polímeros lineales estereoregulados producidos con la ayuda del

15 Catalizador Ziegler-Natta incluyen polietileno lineal no ramificado y propileno de formas isotácticas y sindiotácticas.

[0003] Típicamente, tales catalizadores incluyen un aluminio trialquilo (por ejemplo, aluminio trietilo) en combinación con un compuesto de metal de

20 transición catalíticamente activo en un soporte. El soporte es típicamente un soporte particulado poroso (por ejemplo, sílice o alúmina) y un haluro magnesio (por ejemplo, $MgCl_2$). Generalmente, los Catalizadores Ziegler-Natta son partículas sólidas pequeñas, pero también se han utilizado catalizadores de soporte y formas solubles.

25

[0004] Los metales de transición más comúnmente utilizados incluyen titanio y vanadio, más comúnmente como sus complejos $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , y VCl_3 . Uno de

889

los catalizadores Ziegler-Natta más preferidos ha sido tetracloruro de titanio combinado con trietilaluminio en una solución de hidrocarburo. Los catalizadores de titanio-aluminio son más adecuados para producir polímeros isotácticos mientras que los catalizadores de vanadio-aluminio son más adecuados para producir polímeros sindiotácticos.

[0005] Se sabe que la actividad y/o estereoespecificidad de los catalizadores Ziegler-Natta se puede modificar o mejorar al agregar a los catalizadores ciertas bases Lewis, también conocidas como donantes de electrón internos. De acuerdo con esto, los catalizadores de polimerización Ziegler-Natta típicamente incluyen uno o más compuestos donantes de electrón internos. Ver, por ejemplo, Patente U.S. No. 4,107,414 de Giannini et al. Algunos donantes de electrón típicos incluyen, por ejemplo, las clases de di-n-alquileftalatos y dialquildialcoxisilanos.

[0006] La adición de donante de electrón interno requiere típicamente la adición posterior de un compuesto donante de electrón externo. El compuesto donante de electrón externo se agrega durante el curso de la reacción de polimerización.

[0007] La necesidad actual para agregar cantidades apreciables de compuestos donantes de electrón al Catalizador ziegler-natta presenta un inconveniente significativo. Por ejemplo, la adición de compuestos donantes de electrón representa una o más etapas adicionales en un proceso comercial. Estas etapas de proceso adicionales originan un tiempo de procesamiento mayor así como también complicación adicional en el proceso designado.

25

[0008] De acuerdo con esto, existe una necesidad de un método para producir tal un catalizador de polimerización en donde se proporcionan los beneficios de un

7070

donante de electrón pero en donde se elimina la etapa de adición del donante de electrón.

RESUMEN DE LA INVENCION

5

[0009] Estos y otros objetivos, que son evidentes para aquellos expertos en la técnica, se han alcanzado al proporcionar un método para producir un catalizador de polimerización que contiene uno o más compuestos donantes de electrón internos generados in situ durante la producción del catalizador. El método

10 comprende:

(a) proporcionar un material de soporte catalizador que comprende un componente de magnesio unido o complejoado a un componente de óxido de metal, el componente de magnesio es un componente de magnesio (Y) en donde

15 Y es un grupo alcóxido o grupo amido, o un componente de haluro de magnesio aducido por alcohol, dado que cuando el componente de magnesio es el componente de magnesio (Y) luego cualquier componente de haluro magnesio se excluye del material de soporte catalizador, y cuando el componente de magnesio es el componente de haluro magnesio aducido por alcohol luego se excluyen un
20 componente de magnesio (Y) y cualquier componente de organomagnesio del material de soporte catalizador;

(b) hacer reaccionar el componente de magnesio con uno o más compuestos de haluro silano para proporcionar un material de soporte catalizador modificado al:

25

(i) hacer reaccionar el componente de magnesio (Y) con uno o más compuestos de haluro silano capaces de convertir el componente de magnesio (Y) a un

2171

componente de haluro magnesio y capaces de ser convertidos a uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano cuando Y es un grupo alcóxido o a uno o más compuestos donantes de electrón amidosilano cuando Y es un grupo amido, o

5

(ii) hacer reaccionar el componente de haluro magnesio aducido por alcohol con uno o más compuestos de haluro silano capaces de hacer reaccionar con el alcohol aducido para formar uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano,

10

en donde el material de soporte catalizador modificado comprende el uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano o el uno o más compuestos donantes de electrón amidosilano y un componente de haluro magnesio unido o complejoado al componente de óxido de metal;

15

(c) combinar el material de soporte catalizador modificado de la etapa (b) con uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos para proporcionar un precursor de catalizador; y

20

(d) combinar el precursor catalizador con uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos, que producen por lo tanto el catalizador de polimerización.

25

[0010] La invención incluye adicionalmente métodos para utilizar estos catalizadores en reacciones de polimerización. En particular, la invención incluye un método para polimerizar uno o más olefinas utilizando el catalizador de

72
72

polimerización anterior al poner en contacto el catalizador con la una o más olefinas bajo condiciones de polimerización.

[0011] La presente invención simplifica ventajosamente el proceso de polimerización catalítica al remover la etapa de adición del donante de electrón interno. En adición, la invención puede permitir la etapa de adición del donante de electrón externo para ser minimizada o removida. Adicionalmente, la invención puede permitir el mejoramiento de la actividad catalítica al proporcionar una estructura más desordenada para el soporte de haluro magnesio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MODALIDADES PREFERIDAS

[0012] En un aspecto, la invención se relaciona con un método para producir un catalizador de polimerización. La invención requiere primero un material de soporte catalizador que incluye, mínimamente, un componente de magnesio unido o complejoado a un componente de óxido de metal. Típicamente, cuando el componente de magnesio se "une" al componente de óxido de metal, un átomo de magnesio en el componente de magnesio se acopla en un enlace covalente con un átomo de oxígeno del componente de óxido de metal. Cuando el componente de magnesio se "compleja" al componente de óxido de metal, el componente de magnesio se une al componente de óxido de metal mediante diferentes medios covalentes, por ejemplo, mediante fuerzas van der Waals, unión de hidrógeno, u otros medios asociativos.

[0013] En una modalidad, el componente de magnesio es un componente de magnesio (Y). Cuando el componente de magnesio es un componente de magnesio (Y), el material de soporte catalizador excluye cualquier componente de

haluro magnesio del material de soporte catalizador antes de hacer reaccionar el componente de magnesio (Y) con un compuesto de haluro silano.

[0014] En el componente de magnesio (Y), Y es preferiblemente un grupo alcóxido o un grupo amido. El material de soporte catalizador se puede representar en forma concisa como Mg(Y)-MO en donde MO representa un "óxido de metal" y en donde "Mg(Y)-" representa un criterio estructural mínimo del componente de magnesio (Y) que se une o compleja al componente de óxido de metal. Por ejemplo, "Mg(Y)" puede representar literalmente una fórmula del componente de magnesio cuando el magnesio se acopla en un enlace covalente al óxido de metal. Alternativamente, "Mg(Y)" puede representar, inter alia, $Mg(Y)_2$ o $Mg(Y)(\text{alquilo})$ cuando "Mg(Y)" no se acopla en un enlace covalente (es decir, se compleja) al óxido de metal.

[0015] Un "grupo alcóxido" se refiere a un grupo alcohol desprotonado. Un "grupo amida" se refiere a un grupo amino primario o secundario desprotonado. El grupo alcóxido o grupo amido (Y) en el componente magnesio puede ser cualquier grupo alcóxido adecuado o grupo amido que no interfiere o afecta adversamente la producción del catalizador o una reacción de polimerización para la cual se pretende el catalizador.

[0016] En esta solicitud, un "grupo de hidrocarburo" se refiere a cualquier grupo químico compuesto de átomos de hidrógeno y carbono. Preferiblemente, el grupo de hidrocarburo contiene un máximo de aproximadamente cincuenta átomos de carbono. Más preferiblemente, el grupo de hidrocarburo contiene un máximo de cuarenta, más preferiblemente treinta, más preferiblemente veinte, más preferiblemente diez, más preferiblemente ocho, y aún más preferiblemente seis

7/24

átomos de carbono. El grupo de hidrocarburo puede ser saturado, insaturado, de cadena recta o ramificada, cíclico, policíclico o fusionado.

[0017] En una modalidad, el grupo hidrocarburo es saturado. El grupo hidrocarburo saturado puede ser de cadena recta, es decir, un grupo alquilo de cadena recta. Algunos ejemplos de grupos alquilo de cadena recta adecuados incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, eicosilo, docosilo, y hexacosilo.

[0018] El grupo hidrocarburo saturado puede alternativamente ser ramificado, es decir, un grupo alquilo ramificado. Algunos ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen grupos iso-propilo, iso-butilo, sec- butilo, t-butilo, iso-pentilo, neo-pentilo, 4-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-metilpentilo, 4,4-dimetilpentilo, 3,4-dimetilpentilo, 3,3-dimetilhexilo, y 2,2,4,4-tetrametilpentilo.

[0019] El grupo hidrocarburo puede alternativamente ser saturado o cíclico, es decir, un grupo cicloalquilo. Algunos ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclopropilo, 2,2-dimetilciclopropilo, 2,3- dimetilciclopropilo, 3-metilciclobutilo, 2,4-dimetilciclobutilo, 3,3- dimetilciclobutilo, 3,4-dimetilciclopentilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, y 2,4,6-trimetilciclohexilo.

[0020] En otra modalidad, el grupo hidrocarburo es insaturado. Un grupo hidrocarburo insaturado puede incluir uno o más enlaces dobles y/o triples. El grupo hidrocarburo insaturado puede ser, por ejemplo, un grupo alquenilo de cadena recta. Algunos ejemplos de algunos grupos alquenilo de cadena recta

78/6

incluyen grupos vinilo ($-\text{CH}=\text{CEb}$), 2-propenilo ($-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1-propenilo ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1,3-dibutenilo, 2-pentenilo, 2,4-dipentenilo, 5-hexenilo, 3,5-dihexenilo, y 1,3,5-trihexenilo. Algunos ejemplos de grupos alquinilo de cadena recta incluyen grupos propargilo ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$), 2-butenilo, y 3-butenilo.

[0021] El grupo hidrocarburo puede alternativamente ser insaturado y ramificado, es decir, un grupo alquenilo ramificado. Algunos ejemplos de grupos alquenilo ramificados incluyen 2-metil-1-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 3-metil-2-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2-metil-1,3-dibutenilo, 2,3-dimetil-1,3-dibutenilo, y 2-metil-1,3,5-trihexenilo.

[0022] El grupo hidrocarburo puede alternativamente ser insaturado y cíclico, es decir, un grupo cicloalquenilo. Algunos ejemplos de grupos cicloalquenilo incluyen 1-ciclopentenilo, 2-ciclopentenilo, 2-metil-2-ciclopentenilo, 2,3-dimetil-2-ciclopentenilo, 1-ciclohexenilo, 2-ciclohexenilo, 2-metil-2-ciclohexenilo, 2,3-dimetil-2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 1,3-ciclohexadienilo, 2,5-ciclohexadienilo, 4-metil-2,5-ciclohexadienilo, 2-metil-2,5-ciclohexadienilo, y 2,3,5,6-tetrametil-2,5-ciclohexadienilo.

[0023] El grupo hidrocarburo cíclico insaturado puede, en adición, ser aromático, es decir, un grupo arilo. Algunos grupos arilo preferidos incluyen grupos fenilo, tolilo, y xililo.

[0024] En los grupos hidrocarburo ejemplificados anteriores, el "ilo" implica finalmente 1-ilo en donde la posición 1-ilo es la posición asumida para ser ocupada por un enlace del grupo de hidrocarburo a un átomo, molécula, o material

7676

de interés. La numeración de los grupos sustituyentes en los grupos hidrocarburo ejemplificados se numeran desde la posición 1-ilo, es decir, desde el punto de unión a un átomo, molécula o material de interés. De acuerdo con esto, un grupo 2-ciclopentenilo difiere de un grupo 3-ciclopentenilo en que en la forma, la posición de unión a los grupos 1-ilo es un átomo de carbono del enlace doble, y en últimas, la posición de unión a los grupos 1-ilo es dos átomos de carbono del enlace doble.

[0025] Los grupos hidrocarburo descritos así se componen solamente de carbono e hidrógeno, y así, e puede decir que son derivados con heteroátomos. La invención incluye, sin embargo, que el grupo hidrocarburo se puede derivar con uno o más heteroátomos, a menos que se especifique otra cosa. Un grupo hidrocarburo se puede derivar con uno o más heteroátomos al tener que uno o más heteroátomos, en donde es posible, reemplazar uno o más átomos de carbono o hidrógeno en el grupo hidrocarburo. Alternativamente, o en adición, el grupo hidrocarburo se puede derivar con uno o más heteroátomos al haber uno o más heteroátomos interrumpido la cadena de carbono en el grupo hidrocarburo. Algunos heteroátomos preferidos incluyen átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, y halógeno.

[0026] Algunos ejemplos de grupos alquilo sustituidos por heteroátomos adecuados como grupos hidrocarburo incluyen grupos metoximetil ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$), 2-hidroxietil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), 2- metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-(2-etoxilo etiloxi)etilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,1,2,2,2- pentafluoroetilo, 3-cloropropilo, 2-cloro-2-propenilo, 3-bromopropilo, 2-aminoetil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$), y dimetilaminometil ($-\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$). Algunos ejemplos de grupos heteroarilo adecuados como grupos hidrocarburo incluyen piridinilo, pirimidinilo, triazinilo, imidazolilo, pirrolilo, furanilo, tiofeneilo, oxazoilo, y tiazolilo.

[0027] En adición, cualquiera de los anillos de hidrocarburo descritos anteriormente se pueden fusionar a uno o más otros anillos para formar un sistema de anillo fusionado, es decir, un grupo hidrocarburo fusionado. Algunos ejemplos de anillos cicloalquilo fusionados a otros anillos cicloalquilo incluyen grupos decalinilo, biciclo[3.3.0]octanilo, biciclo[4.3.0]nonilo, y biciclo[4.2.0]octanilo. Algunos ejemplos de anillos arilo fusionados a otros anillos arilo incluyen grupos naftilo, fenantrilo, antracenilo, trifenilenilo, y crisenilo. Algunos ejemplos de grupos de anillos fusionados que contienen uno o más heteroátomos incluyen grupos purinilo, naftiridinilo, quinolinilo, benzimidazolilo, y fenantrolinilo.

[0028] El grupo hidrocarburo también puede ser un grupo hidrocarburo policíclico. Algunos ejemplos de grupos hidrocarburo policíclicos incluyen grupos biciclo[2.2.1]heptanilo, biciclo[2.2.1]hept-2-enilo (norbornenilo), biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dienilo (norbornadienilo), biciclo[2.2.2]octanilo, y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanilo.

[0029] Cuando Y es un grupo alcóxido, el componente de magnesio (Y) se puede representar convenientemente de acuerdo con la fórmula $-Mg(OR^a)$ en donde R^a representa cualquier del grupo hidrocarburo descrito anteriormente. Más preferiblemente, R^a representa cualquiera del grupo hidrocarburo descrito anteriormente y que tiene uno a diez átomos de carbono. Aún más preferiblemente, R^a es un grupo metilo, etilo, n-propilo, o iso-propilo.

[0030] Algunos ejemplos de grupos alcóxido adecuados para Y incluyen metóxido, etóxido, 1- propóxido, isopropóxido, 1-butóxido, iso-butóxido, terc-butóxido, sec-butóxido, 1- pentóxido, iso-pentóxido, neo-pentóxido, 2-pentóxido, 3-pentóxido, 1-hexóxido, 2- hexóxido, 3-hexóxido, 1-heptóxido, 2-heptóxido, 3-heptóxido, 4-

78/0

heptóxido, 2- etilhexóxido, 1-octóxido, 2-octóxido, 3-octóxido, 4-octóxido, fenóxido, 2- metilfenóxido, 2,6-dimetilfenóxido, 3,5-dimetilfenóxido, y 2,4,6- trimetilfenóxido.

[0031] Cuando Y es un grupo amido, el componente de magnesio (Y) puede ser
5 convenientemente descrito de acuerdo con la fórmula $-Mg(NR^cR^d)$, en donde R^c y R^d cada uno independientemente representa H o cualquiera de los grupos hidrocarburo fusionados o cíclicos, policíclicos, de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados descritos anteriormente. Más preferiblemente, R^c y R^d cada uno independientemente representa H o cualquiera del grupo hidrocarburo
10 descrito anteriormente que tiene uno a diez átomos de carbono. Opcionalmente, R^c y R^d se pueden conectar para un grupo de anillo de nitrógeno.

[0032] Algunos ejemplos de grupos amido adecuados (es decir, grupos $-NR^cR^d$) para Y incluyen grupos dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, n-
15 propilmetilamino, di-(n- propil)amino, n-butilmetilamino, di-(n-butil)amino, sec-butilmetilamino, isobutilmetilamino, t-butilmetilamino, di-(sec-butil)amino, di-(t-butil)amino, fenil(metil)amino, fenil(etil)amino, fenil(n-propilo), fenil(isopropil)amino, fenil(n-butil)amino, fenil(sec-butil)amino, fenil(isobutil)amino, fenil(t-butil)amino, difenilamino, bencil(metil)amino, bencil(etil)amino, y dibencilamino.

20

[0033] Algunos ejemplos de grupos de anillo amido adecuados (es decir, en donde R^c y R^d se conectan) incluyen grupos piperidina, piperazina, pirrolidina, piridina, pirazina, imidazol, oxazol, y morfolino.

25 [0034] En otra modalidad, el componente de magnesio unido o complejoado al componente de óxido de metal es un componente haluro magnesio aducido por alcohol. El componente haluro magnesio aducido por alcohol puede tener

79/99

cualquier número adecuado de moléculas de alcohol que aducidas por átomo de magnesio. El número de moléculas de alcohol por átomo de magnesio pueden también ser un número promedio (por ejemplo, 0.5, 1.5, 2.2, 2.5, y así sucesivamente). Cuando el componente de magnesio es un componente haluro magnesio aducido por alcohol, luego un componente de magnesio (Y), como se describió anteriormente, y cualquier componente de organomagnesio, se excluyen del material de soporte catalizador.

[0035] Por "aducido" significa que las moléculas de alcohol no se unen covalentemente al componente de haluro magnesio. Los alcoholes aducidos se complejan, es decir, mediante cualquier asociación no covalente, con el componente de haluro magnesio.

[0036] En una modalidad preferida, el componente haluro magnesio aducido por alcohol se representa de acuerdo con la fórmula $MgX_2 \cdot xR^aOH$. En la fórmula, X representa un átomo de halógeno y R^a representa cualquiera de los grupos hidrocarburo fusionados o cíclicos, policíclicos, de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados descritos anteriormente. R^a es más preferiblemente cualquiera de estos grupos hidrocarburo que tienen 1 a 10 átomos de carbono. El coeficiente x tiene un valor adecuado mayor de cero. El coeficiente x más preferiblemente tiene un valor mínimo de aproximadamente 1 y un valor máximo de aproximadamente 3. Aún más preferiblemente, x tiene un valor de aproximadamente 2.5.

[0037] El haluro (X) en el componente de haluro magnesio es cualquier haluro adecuado que incluye, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, y yodo. Más preferiblemente, el haluro es cloro.

[0038] El alcohol aducido es cualquier alcohol capaz de hacer reaccionar con un compuesto de haluro silano vía un ácido (HX) la eliminación de la ruta para formar un compuesto alcoxisilano que tiene un enlace silicio-oxígeno con la base conjugada del alcohol. algunos ejemplos de alcoholes particularmente preferidos incluyen metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1- butanol, iso-butanol, terc-butanol, sec-butanol, 1-pentanol, iso-pentanol, neo-pentanol, 2- pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3- heptanol, 4-heptanol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, ciclohexanol, fenol, 2-metilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, y 2,4,6-trimetilfenol.

[0039] El alcohol aducido puede también incluir más de un grupo hidroxil. Por ejemplo, el alcohol aducido puede ser un diol, triol, o poliol. Algunos ejemplos de dioles adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, y catecol. Algunos ejemplos de trioles adecuados incluyen glicerol, 1,2,3-heptanotriol, y 1,3,5-triazinetriol. El alcohol aducido puede también ser una combinación de dos o más alcoholes.

[0040] El componente de óxido de metal tiene una composición de óxido de metal que es compatible con la polimerización de olefinas y con las condiciones empleadas en el método de la presente invención para producir el catalizador de polimerización. Más preferiblemente, el componente de óxido de metal de una composición de óxido de metal utilizada en el catalizador Ziegler-Natta.

[0041] Algunos ejemplos de composiciones de óxido de metal para el componente de óxido de metal incluyen óxidos de metal del grupo principal (por ejemplo, óxidos de silicio, aluminio, galio, indio, germanio, y estaño), los metales de óxido de transición (por ejemplo, óxidos de titanio, zirconio, vanadio, y niobio, los óxidos

81

de metal álcali y alcalinotérreos (es decir, óxidos de grupos I o II de la Tabla Periódica), los óxidos de metales de tierras raras (es decir, óxidos de lantánido y actínido), así como también cualquier combinación adecuada o mezclas de estos. algunos ejemplos de composiciones de óxido de metal particularmente preferidas

5 incluyen óxido de aluminio, fosfato de aluminio, óxido de magnesio, silicatos en capas, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, y combinaciones de éstos. Se prefiere particularmente el uso de óxido de sílice, es decir, sílice o gel sílice (SiO_2).

[0042] El componente de óxido de metal está preferiblemente en la forma de un

10 óxido inorgánico particulado, que se utiliza comúnmente en el Catalizador Ziegler-Natta. Los óxidos inorgánicos particulados tienen preferiblemente una superficie de área específica en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 m^2/g , más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 700 m^2/g , y aún más preferiblemente aproximadamente 100 a aproximadamente 600 m^2/g ,

15 como se determina de acuerdo con DIN 66131. Los óxidos inorgánicos particulados tienen preferiblemente un diámetro de partícula medio en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 μm , más preferiblemente de 10 a 100 μm , y aún más preferiblemente de 10 a 60 μm . El diámetro de particular medio aquí se refiere a la media promedio de volumen (valor medio) de la distribución del

20 tamaño de partícula según se determina mediante el análisis Malvern Mastersizer (difusión de láser luminoso Fraunhofer) de acuerdo con el estándar ASTM 4464-00.

[0043] El componente de óxido de metal puede ser de naturaleza granular

25 (irregular) o pulverizado seco (semi-esférico, micro-esferoidal). Se prefieren particularmente los geles de sílice derivados de hidrogeles de silicio, por ejemplo,

8202

mediante la acidificación de silicato de sodio y opcionalmente bajo condiciones alcalinas adecuadas.

[0044] El óxido de metal puede tener volúmenes de poro de cualquier tamaño
5 adecuado. Preferiblemente, el tamaño de poro es de 0.1 a 10 cm/g y más preferiblemente de 1.0 a 4.0 cm/g. Estos tamaños de poro se pueden medir o verificar mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con DIN 66133 y absorción de nitrógeno de acuerdo con DBSf 66131.

10 [0045] El valor pH (es decir, el logaritmo negativo de la concentración de ión H^+) del componente de óxido de metal puede variar dependiendo del proceso de producción utilizado. Preferiblemente, el pH está en el rango de aproximadamente 3.0 a aproximadamente 9.0, y más preferiblemente aproximadamente 5.0 a aproximadamente 7.0. El valor pH se puede determinar al utilizar el método
15 descrito en S. R. Morrison, The Chemical Physics of Surfaces, Plenum Press, New York [1977], páginas 130 ff.

[0046] El componente de óxido de metal típicamente contiene grupos hidroxilo sobre su superficie. Si se desea, el grupo hidroxilo contenido se puede reducir o
20 aún remover completamente al utilizar medios apropiados. Por ejemplo, la superficie que contiene hidroxilo se puede reducir o remover mediante tratamiento químico o térmico. Un tratamiento térmico puede comprender, por ejemplo, calentar el óxido a temperaturas de aproximadamente 250° C a aproximadamente 900° C, preferiblemente aproximadamente 600° C a aproximadamente 800° C,
25 durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, más preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 20 horas, y aún más preferiblemente aproximadamente 3 a aproximadamente 12 horas. Un tratamiento

8483

químico puede comprender, por ejemplo, tratar el óxido con uno o más reactivos de ácido Lewis tal como, por ejemplo, los halosilanos, haloboranos, haluros de aluminio, o alquilos de aluminio. Preferiblemente, el componente de óxido de metal contiene de 0.1 a 5% por peso de agua absorbida físicamente. Usualmente el contenido de agua se determina al secar el óxido inorgánico hasta el peso constante a 160° C y la presión normal. La pérdida de peso corresponde con el contenido de agua inicial físicamente adsorbida.

[0047] La invención requiere que el material de soporte catalizador, como se describió anteriormente, se haga reaccionar con uno o más compuestos de haluro silano adecuados para proporcionar un material de soporte catalizador modificado. El material de soporte catalizador modificado incluye uno o más alcoxisilanos generados in situ o compuestos donantes de electrón amidosilano y un componente de haluro magnesio unido o complejado al componente de óxido de metal.

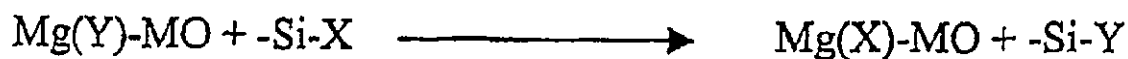
[0048] Los compuestos de haluro silano se requieren para contener, mínimamente, por lo menos un enlace silicio-haluro. Cuando el material de soporte catalizador incluye un componente de magnesio (Y), uno o más compuestos de haluro silano adecuados pueden ser capaces de convertir el componente de magnesio (Y) a un componente de haluro magnesio, así como también capaces de ser convertidos a uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano (cuando Y es un grupo alcóxido) o a uno o más compuestos donantes de electrón amidosilano (cuando Y es un grupo amido) mediante reacción con el componente de magnesio (Y). La conversión del componente de magnesio (Y) a un componente de haluro magnesio y el compuesto de haluro silano a un compuesto donante de electrón alcoxisilano o amidosilano ocurre por el intercambio de un

88
04

grupo Y en el componente de magnesio (Y) con un grupo haluro en el compuesto de haluro silano. Mediante el proceso anterior, el compuesto donante de electrón interno (es decir, el compuesto donante de electrón alcóxisilano o amidosilano) se genera in situ.

5

[0049] Por ejemplo, cuando el componente de magnesio (Y) es un componente de magnesio (alcóxido), el compuesto de haluro silano reacciona con el componente de magnesio (alcóxido) al convertir este a un componente de haluro magnesio mientras que el compuesto de haluro silano se convierte a un compuesto donante de electrón alcóxisilano generado in situ. Alternativamente, cuando el componente de magnesio (Y) es un componente de magnesio (amida), el compuesto de haluro silano reacciona con el componente de magnesio (amida) al convertir este a un componente de haluro magnesio mientras que el compuesto de haluro silano se convierte a un compuesto donante de electrón amidosilano generado in situ. La reacción descrita anteriormente se puede mostrar convenientemente mediante la siguiente ecuación:



[0050] Cuando el material de soporte catalizador incluye un componente de haluro de magnesio aducido por alcohol, uno o más compuestos de haluro silano adecuados pueden ser capaces de reaccionar con el alcohol aducido, preferiblemente en un proceso de eliminación ácido, para formar uno o más compuestos donantes de electrón alcóxisilano generados in situ. El proceso de eliminación ácido produce un haluro hidrógeno por producto. La reacción descrita anteriormente se puede mostrar convenientemente mediante la siguiente ecuación:

25

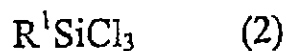
[0055] En otra modalidad, el grupo de hidrocarburos de R^1 , R^2 , y R^3 se derivan con uno o más heteroátomos. Los grupos derivados particularmente preferidos para R^1 , R^2 , y R^3 incluyen todos los grupos alcóxido y amida descritos anteriormente para Y. Algunos grupos hidrocarburo derivados particularmente preferidos de R^1 , R^2 , y R^3 incluyen grupos metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, t-butoxi, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, n-propilo metilamino, di-(n-propil)amino, n-butilmetilamino, di-(n-butil)amino, sec-butilmetilamino, isobutilmetilamino, t-butilmetilamino, di-(sec-butil)amino, y di-(t-butil)amino.

[0056] Opcionalmente, de acuerdo con la fórmula (I), cuando dos o tres de R^1 , R^2 , y R^3 son grupos hidrocarburo, dos o tres de los grupos hidrocarburo se pueden conectar para formar un anillo que contiene silicio o sistema de anillo policíclico. Por "conectar" significa que un enlace carbono-carbono entre dos átomos de carbono (un carbono de cada grupo), reemplaza dos enlaces carbono-hidrógeno (un enlace carbono-hidrógeno de cada grupo). Alternativamente, un enlace doble carbono-carbono entre dos átomos de carbono (un carbono de cada grupo) puede reemplazar cuatro enlaces carbono-hidrógeno (dos enlaces carbono-hidrógeno de cada grupo). En adición, los átomos que conectan no se limitan a átomos de carbono. Los átomos que conectan pueden incluir cualquiera de los heteroátomos mencionados anteriormente.

[0057] Por ejemplo, si R^1 y R^2 son grupos metilo; los grupos metilo se pueden conectar para formar un sistema de anillo silaciclopropano; si R^1 es un grupo metilo y R^2 es un grupo etilo, estos se pueden conectar para formar un sistema de anillo silaciclobutano; si R^1 y R^2 son grupos etilo, estos se pueden conectar para formar un sistema de anillo silaciclopentano. Alternativamente, por ejemplo, si R^1 y

R^2 son grupos etilo y R^3 es un grupo propilo, estos tres grupos se pueden interconectar para formar un sistema de anillo policíclico 1-silabicio[2.2.2]octano.

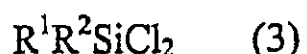
[0058] En una modalidad de la fórmula (1), el compuesto de haluro silano está de
5 acuerdo con la fórmula:



[0059] En la fórmula (2), R^1 ya se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de
10 compuestos cloro silano de acuerdo con la fórmula (2) incluyen triclorosilano ($HSiCl_3$), metiltriclorosilano, (trifluorometil)triclorosilano, etiltriclorosilano, n-propilo triclorosilano, 3-cloropropiltriclorosilano, isopropiltriclorosilano, n-butiltriclorosilano, iso-butiltriclorosilano, sec-butiltriclorosilano, t-butiltriclorosilano, n-pentiltriclorosilano, iso-pentiltriclorosilano, neo-pentiltriclorosilano, n-
15 hexiltriclorosilano, n-heptiltriclorosilano, n-octiltriclorosilano, n-noniltriclorosilano, n-deciltriclorosilano, n-dodeciltriclorosilano, n-hexadeciltriclorosilano, n-octadeciltriclorosilano, n-eicosiltriclorosilano, n-tricosiltriclorosilano, metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, (2-etoxietil)triclorosilano, n-propoxitriclorosilano, iso-propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, iso-
20 butoxitriclorosilano, fenoxitriclorosilano, 2,6-dimetilfenoxitriclorosilano, viniltriclorosilano, ciclobutiltriclorosilano, ciclopentiltriclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, 2-ciclohexeniltriclorosilano, feniltriclorosilano, 4-metilfeniltriclorosilano, 2,6-dimetilfeniltriclorosilano, 3,5-dimetilfeniltriclorosilano, 2,4,6-trimetilfeniltriclorosilano, 4-metoxifeniltriclorosilano, 2,6-
25 diclorofeniltriclorosilano, pentafluorofeniltriclorosilano, y benciltriclorosilano.

8988

[0060] En otra modalidad de la fórmula (1), el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:



5

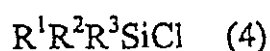
[0061] En la fórmula (3), R^1 y R^2 ya se han definido anteriormente. Algunos ejemplos de compuestos cloro silano de acuerdo con la fórmula (3) incluyen dimetildiclorosilano, metiletildiclorosilano, dietildiclorosilano, metil(n-propil)diclorosilano, etil(n-propil)diclorosilano, di(n-propil)diclorosilano, metil(isopropil)diclorosilano, etil(isopropil)diclorosilano, diisopropildiclorosilano, (n-butyl)metildiclorosilano, (n-butyl)etildiclorosilano, (n-butyl)propildiclorosilano, (n-butyl)isopropildiclorosilano, di(n-butyl)diclorosilano, isobutylmetildiclorosilano, isobutyletildiclorosilano, isobutyl(n-propilo)diclorosilano, isobutylisopropildiclorosilano, diisobutildiclorosilano, (t-butyl)metildiclorosilano, (t-butyl)etildiclorosilano, (t-butyl)(n-propil)diclorosilano, (t-butyl)(isopropil)diclorosilano, di(t-butyl)diclorosilano, metil(ciclohexil)diclorosilano, etil(ciclohexil)diclorosilano, n-propil(ciclohexil)diclorosilano, isopropil(ciclohexil)diclorosilano, n-butyl(ciclohexil)diclorosilano, isobutyl(ciclohexil)diclorosilano, t-butyl(ciclohexil)diclorosilano, diciticlohexildiclorosilano, metil(ciclopentil)diclorosilano, etil(ciclopentil)diclorosilano, n-propil(ciclopentil)diclorosilano, isopropilciclopentildiclorosilano, n-butyl(ciclopentil)diclorosilano, isobutyl(ciclopentil)diclorosilano, t-butyl(ciclopentil)diclorosilano, diciticlopentildiclorosilano, metil(fenil)diclorosilano, etil(fenil)diclorosilano, n-propil(fenil)diclorosilano, isopropil(fenil)diclorosilano, n-butyl(fenil)diclorosilano, isobutyl(fenil)diclorosilano, ciclohexil(fenil)diclorosilano, difenildiclorosilano, metil(p-tolil)diclorosilano, di(p-tolil)diclorosilano, y ciclotrimetilenediclorosilano.

989

[0062] Otros compuestos menos preferidos de haluro silano de acuerdo con la fórmula (3) incluyen metildiclorosilano ($\text{CH}_3\text{SLHCl}_2$), etildiclorosilano, n-propildiclorosilano, iso-propildiclorosilano, vinildiclorosilano, vinilmetildiclorosilano, metoxidiclorosilano, dimetoxidiclorosilano, etoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, di(n-propoxi)diclorosilano, diisopropoxidiclorosilano, metilmetoxidiclorosilano, metiletoxiclorosilano, etilmetoxidiclorosilano, 2-cloroetil(metil)diclorosilano, 2-cloroetil(metoxi)diclorosilano, (iso-propoxi)metildiclorosilano, fenilmetoxidiclorosilano, metilfenoxidiclorosilano, difenoxidiclorosilano, dicitclohexoxidiclorosilano, ciclohexoximetildiclorosilano y ciclohexoximetoxidiclorosilano.

[0063] En todavía otra modalidad de la fórmula (1), el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:

15



[0064] En la fórmula (4), R^1 , R^2 y R^3 ya se han definido anteriormente. Algunos ejemplos de compuestos cloro silano de acuerdo con la fórmula (4) incluyen trimetilclorosilano, etildimetilclorosilano, metildietilclorosilano, trietilclorosilano, tri(n-propil)clorosilano, di(n-propil)metilclorosilano, n-propildimetilclorosilano, triisopropilclorosilano, di(isopropil)metilclorosilano, isopropildimetilclorosilano, tri(n-butil)clorosilano, di(n-butil)metilclorosilano, n-butildimetilclorosilano, triisobutilclorosilano, diisobutilmetilclorosilano, isobutildimetilclorosilano, t-butildimetilclorosilano, t-butildietilclorosilano, di(t-butil)metilclorosilano, tri(t-butil)clorosilano, trifenilclorosilano, vinildimetilclorosilano, divinilmetilclorosilano, trivinilclorosilano, alildimetilclorosilano, metildifenilclorosilano, etildifenilclorosilano.

9190

n-propildifenilclorosilano, isopropildifenilclorosilano, n-butildifenilclorosilano, t-butildifenilclorosilano, isobutildifenilclorosilano, bencildimetilclorosilano, triclohexilclorosilano, dicrohexilmetilclorosilano, dicrohexiletilclorosilano, dicrohexilo (n-propil)clorosilano, dicrohexilisopropilclorosilano, dicrohexil(n-butil)clorosilano, dicrohexilisobutilclorosilano, ciclohexildimetilclorosilano, dicropentilclorosilano, dicropentilmetilclorosilano, dicropentiletilclorosilano, dicropentil(n-propil)clorosilano, dicropentilisopropilclorosilano, dicropentil(n-butil)clorosilano, dicropentilisobutilclorosilano, ciclopentildimetilclorosilano, tolildimetilclorosilano, p-tolildietilclorosilano, di(p-tolil)metilclorosilano, di(p-tolil)etilclorosilano, tris-(p-tolil)clorosilano, y ciclotrimetenemetilclorosilano.

[0065] Otros compuestos menos preferidos de haluro silano de acuerdo con la fórmula (4) incluyen clorosilano (SiClH_3), metilclorosilano, dimetilclorosilano, dietilclorosilano, di-(n-propil)clorosilano, diisopropilclorosilano, di-(t-butil)clorosilano, difenilclorosilano, vinilclorosilano, divinilclorosilano, vinilmetilclorosilano, trimetoxiclorosilano, dimetoxiclorosilano, trietoxiclorosilano, dietoxiclorosilano, tri(n-propoxi)clorosilano, triisopropoxiclorosilano, dimetilhetoxiclorosilano, dimetiletoxiclorosilano, etildimetoxiclorosilano, 2-cloroetildimetilclorosilano, 2-cloroetildimetoxiclorosilano, (iso-propoxi)dimetilclorosilano, fenildimetoxiclorosilano, metilfenoxiclorosilano, metildifenoxiclorosilano, dicrohexoximetilclorosilano, ciclohexoxidimetilclorosilano, ciclohexoxidimetoxiclorosilano, 3-alilfenilpropilo dimetilclorosilano, 2-(bicroheptilo)dimetilclorosilano, bis(clorometil)metilclorosilano, clorometildimetilclorosilano, bromometildimetilclorosilano, 3-cloropropildimetilclorosilano, p-clorobutil dimetilclorosilano, p-(t-butil)fenetildimetilclorosilano, 3-cianopropildimetilclorosilano, n-pentildimetilclorosilano, n-hexildimetilclorosilano, n-heptildimetilclorosilano, n-

9291

octildimetilclorosilano, n-nonildimetilclorosilano, n-decildimetilclorosilano, heptafluoropropildimetilclorosilano, y pentafluorofenildimetilclorosilano.

5 [0066] En todavía otra modalidad de la fórmula (1), el compuesto de haluro silano es tetraclorurosilano (SiCl_4).

[0067] Algunos ejemplos de compuestos de anillo que contienen silicio adecuados como compuestos de haluro silano de acuerdo con la fórmula (1) incluyen 1-cloro-1-metilsilaciclobutano, 1-cloro-1-fenilsilaciclobutano, 1,1-diclorosilaciclobutano, y 1-cloro-1-metilsilaciclooctano. Un ejemplo de un compuesto de anillo policíclico que
10 contiene silicio adecuado como un compuesto de haluro silano de acuerdo con la fórmula (1) incluye 1-cloro-1-silabicyclo[2.2.2]octano.

[0068] Los compuestos de haluro silano considerados de esta forma de acuerdo con la fórmula (1) contienen un átomo de silicio único, y están por lo tanto, en la
15 clase de monosilanos. Sin embargo, el compuesto de haluro silano no se limita a compuestos monosilano. El compuesto de haluro silano puede contener cualquier número adecuado de átomos de silicio. Por ejemplo, el compuesto de haluro silano puede ser un disilano, trisilano, tetrasilano, o a siloxano.

20

[0069] Algunos ejemplos de compuestos de dihaluro silano adecuados incluyen 1,2-bis-(triclorosilio)etano, 1,3-bis-(triclorosilil)propano, 1,4-bis-(triclorosilil)butano, 1,4-bis-(triclorosili)-2-buteno, 1,2-bis-(metildiclorosilil)etano, 1,2-bis-(dimetilclorosilil)etano, 1,3-bis-(dimetilclorosilil)propano, 1-triclorosilil-2-trimetilsililetano, 1-triclorosilil-2-trimetoxisililetano, 1-metildiclorosilil-3-metoxidimetilsililpropano, 1,3-bis-(triclorosilil)-2-metilpropano, 1,4-bis-(triclorosilil)benceno, 1,3-bis-(diclorometilsilil)benceno, 1,4-bis-

25

9392

(diclorometilsilil)benceno, 1,3-bis-(dimetilclorosilil)benceno, 1,4-bis-(dimetilclorosilil)benceno, y 1-triclorosilil-clorosililmetilbenceno.

[0070] Algunos ejemplos de tricompuestos de haluro silano adecuados incluyen
5 bis-(triclorosililetil)dimetilsilano, bis-diclorometilsililetildimetilsilano, y bis-(clorodimetilsililetil)dimetilsilano. Algunos ejemplos de compuestos haluro tetrasilano adecuados incluyen tris-(triclorosililetil)metilsilano, tris-(diclorometilsililetil)metilsilano, tris-(clorodimetilsililetil)metilsilano, y bis-1,2-(2-triclorosililetil)dimetilsilano)etano. Algunos ejemplos de compuestos siloxano
10 adecuados incluyen hexaclorodisiloxano, octaclorotrisiloxano, decaclorotetrasiloxano, y hexaclorociclotrisiloxano.

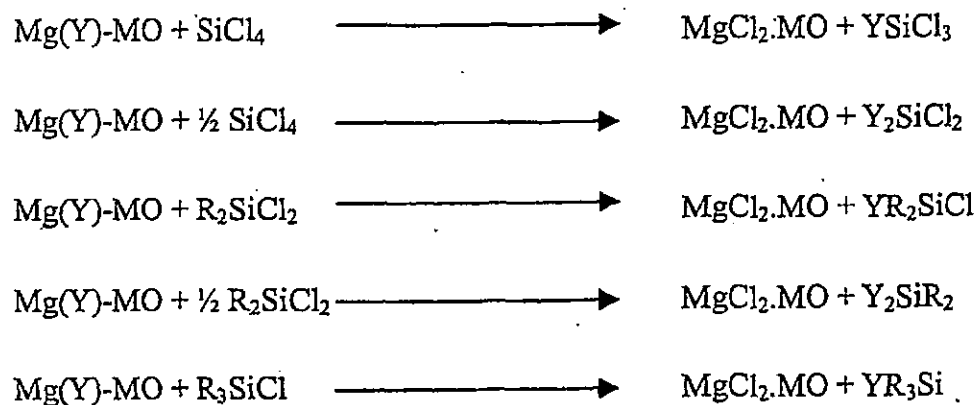
[0071] Al hacer reaccionar uno o más compuestos de haluro silano con el componente de magnesio, uno o más alcóxidos o compuestos donantes de
15 electrón amidosilano se generan in situ. Los compuestos donantes de electrón silano generados in situ contienen, mínimamente, un enlace de átomo de silicio a un grupo Y.

[0072] La composición del compuesto donante de electrón silano depende de la
20 composición del compuesto haluro silano de partida, así como también otras condiciones de reacción, tal como, por ejemplo, las cantidades relativas de haluro silano a magnesio, y tales otros factores como la temperatura de reacción, presión, y tiempo. Algunos esquemas de reacción representativos se dan adelante. Los esquemas de reacción se proporcionan para demostrar como la
25 composición de los compuestos donantes de electrón generados in situ pueden variar de acuerdo con la proporción estequiométrica de los reactivos. Los esquemas de reacción no son medios para indicar que los productos se forman en

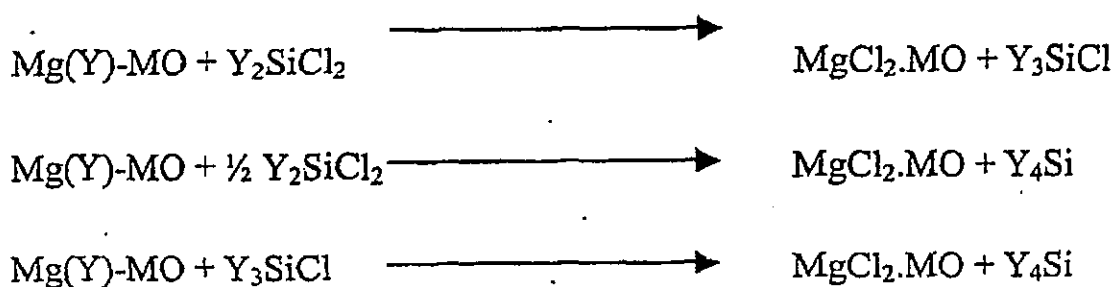
9493

proporciones definidas o cantidades de acuerdo con las cantidades de los reactivos, ellas no significan que indican que los productos de ejemplo mostrados son los productos solos formados. De acuerdo con esto, los esquemas de reacción no son balanceados.

5



[0073] En los esquemas de reacción representativos dados anteriormente, Y es un grupo alcóxido o grupo amido, como se describió anteriormente, y los grupos R representan cualquiera de los grupos hidrocarburo descritos anteriormente. Como se discutió anteriormente, los grupos R en los haluros silano de partida también pueden ser cualquiera de los grupos alcóxido o grupo amido descritos anteriormente para Y. de acuerdo con esto, es posible para la reacción haluro silano para generar un compuesto donante de electrón trialcoxisilano o tetraalcoxisilano de un compuesto de partida dihalosilano o monohalosilano:



10

15

9594

[0074] En adición, en donde el compuesto haluro silano de partida contiene un grupo Y, el compuesto donante de electrón silano resultante puede tener más de un tipo de grupo Y. Por ejemplo, si el compuesto haluro silano de partida contiene un grupo isopropóxido y el componente de magnesio es Mg (metóxido) o MgCl₂.xMeOH, el compuesto donante de electrón silano resultante después de reacción con el componente de magnesio contendrá típicamente ambos grupos isopropóxido y metóxido.

[0075] El uno o más compuestos donantes de electrón silano generados in situ se puede representar convenientemente de acuerdo con la fórmula:



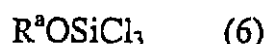
[0076] En la fórmula (5), R⁴, R⁵, y R⁶ cada uno independientemente representa H, haluro, o cualquiera de los grupos hidrocarburo derivados o no derivados, fusionados, cíclicos o policíclicos, de cadena lineal o ramificada, saturados o no saturados descritos anteriormente. Opcionalmente, cuando dos o tres de R⁴, R⁵, y R⁶ son grupos hidrocarburo, dos o tres de los grupos hidrocarburo se conectan para formar un anillo que contiene silicio o sistema de anillo policíclico, como se describió anteriormente para R¹, R², y R³. El grupo Y se ha descrito anteriormente e incluye los grupos alcoxi (OR^a) y amido (NR^cR^d) descritos anteriormente. Los subscripts s, t, y u representan independientemente 0 o 1. El grupo haluro es preferiblemente cloro, bromo, o yodo, y más preferiblemente cloro.

[0077] En una modalidad preferida, el compuesto donante de electrón generado in situ de la fórmula (5) es un compuesto donante de electrón alcoxisilano de la fórmula:

95 95



[0078] En una modalidad, el uno o más compuestos donantes de electrón
5 alcóxidosilano generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:



[0079] Algunos ejemplos de compuestos donantes de electrón alcóxidosilano
10 generados in situ de acuerdo con la fórmula (6) incluyen metoxitriclorosilano,
trifluorometoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, n-propoxitriclorosilano,
isopropoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, isobutoxitriclorosilano, t-
butoxitriclorosilano, viniloxitriclorosilano, fenoxitriclorosilano, 4-
metilfenoxitriclorosilano, 2,6-dimetilfenoxitriclorosilano, 2,5-
15 dimetilfenoxitriclorosilano, 2,4,6-trimetilfenoxitriclorosilano,
ciclohexoxitriclorosilano, y benziloxitriclorosilano.

[0080] En otra modalidad, los compuestos donantes de electrón alcóxidosilano
generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:

20



[0081] Algunos ejemplos de los compuestos donantes de electrón alcóxidosilano
generados in situ de acuerdo con la fórmula (7) incluyen dimetoxidiclorosilano,
25 etoxietoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, etoxi(n-propoxi)diclorosilano, di-(n-
propoxi)diclorosilano, diisopropoxidiclorosilano, n-butoximetoxidiclorosilano, di-(n-

97-96

butoxi)diclorosilano, di-(isobutoxi)diclorosilano, di-(t-butoxi)diclorosilano, t-butoximetoxidiclorosilano, t-butoxietoxidiclorosilano, t-butoxiisopropoxidiclorosilano, difenoxidiclorosilano, fenoximetoxidiclorosilano, fenoxietoxidiclorosilano, y fenoxiisopropoxidiclorosilano.

5

[0082] En otra modalidad, los compuestos donantes de electrón alcóxidosilano generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:



10

[0083] En la fórmula (8), R^a , R^4 , R^5 , y R^a son como se describió anteriormente. Preferiblemente, R^a , R^4 y R^5 cada uno independientemente representa cualquiera de los grupos hidrocarburo fusionados, cíclicos o policíclicos, de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados descritos anteriormente y tienen 1 a 10

15

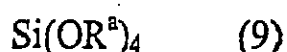
[0084] Algunos ejemplos de compuestos donantes de electrón alcóxidosilano generados in situ de acuerdo con la fórmula (8) incluyen dimetoxidimetilsilano, metoxietoxidimetilsilano, dimetoximetiletilsilano, dimetoxidietilsilano, dimetoxidi(n-propilo)silano, dimetoxidiisopropil)silano, dimetoxidi(n-butil)silano, dimetoxidiisobutilsilano, dimetoxidi(sec-butil)silano, dimetoxidi(t-butil)silano, dietoxidi(isopropil)silano, dietoxidi(t-butil)silano, di(n-propoxi)dimetilsilano, di(n-propoxi)dietilsilano, diisopropoxidimetilsilano, diisopropoxidietilsilano, diisopropoxidi(n-propil)silano, diisopropoxidiisopropilsilano, diisopropoxidi(n-butil)silano, diisopropoxidiisobutilsilano, diisopropoxidi(sec-butil)silano, diisopropoxidi(t-butil)silano, di(t-butoxi)dimetilsilano, di(t-butoxi)dietilsilano, di(t-

25

9897

butoxi)di(n-propil)silano, di(t-butoxi)diisopropilo silano, di(t-butoxi)di(n-butilo)silano, di(t-butoxi)diisobutilsilano, di(t-butoxi)di(sec-butil)silano, di(t-butoxi)di(t-butil)silano, dimetoxidifenilsilano, metoxifenoxidimetilsilano, dietoxidifenilsilano, dimetoximetilfenilsilano, difenoxidimetilsilano, difenoxidietilsilano, difenoxidi(n-propil)silano, difenoxidiisopropoxisilano, difenoxidi(n-butil)silano, difenoxidiisobutilsilano, difenoxidi(t-butil)silano, difenoxidifenilsilano, y dimetoxidivinilsilano.

[0085] En otra modalidad, los compuestos donantes de electrón alcóxidosilano generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:



[0086] Algunos ejemplos de los compuestos donantes de electrón alcóxidosilano generados in situ de acuerdo con la fórmula (9) incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra(n-propoxi)silano, tetra(isopropoxi)silano, tetra(n-butoxi)silano, tetra(isobutoxi)silano, tetra(sec-butoxi)silano, tetra(t-butoxi)silano, tetrafenoxisilano, etoxitrimetoxisilano, dietoxidimetoxisilano, metoxitrietoxisilano, n-propoxitrimetoxisilano, isopropoxitrimetoxisilano, n-butoxitrimetoxisilano, isobutoxitrimetoxisilano, t-butoxitrimetoxisilano, di(n-propoxi)dimetoxisilano, diisopropoxidimetoxisilano, di(n-butoxi)dimetoxisilano, diisobutoxidimetoxisilano, di(t-butoxi)dimetoxisilanos tri(n-propoxi)metoxisilano, triisopropoximetoxisilano, tri(n-butoxi)metoxisilano, triisobutoximetoxisilano, tri(t-butoxi)metoxisilano, tri(n-propoxi)etoxisilano, tri(n-propoxi)(t-butoxi)silano, trifenoximetoxisilano, trifenoxietoxisilano, trifenoxi(n-propoxi)silano, trifenoxiisopropoxisilano, trifenoxi(n-butoxi)silano, trifenoxiisobutoxisilano, trifenoxi(sec-butoxi)silano, trifenoxi(t-butoxi)silano, difenoxidimetoxisilano, difenoxidiemoxisilano, difenoxidi(n-

99/98

propoxi)silano, difenoxidiisopropoxisilano, difenoxidi(n-butoxi)silano,
difenoxydiisobutoxisilano, difenoxidi(sec-butoxi)silano, difenoxidi(t-butoxi)silano,
trimetoxifenoxisilano, trietoxifenoxisilano, tri(n-propoxi)fenoxisilano,
triisopropoxifenoxisilano, tri(n-butoxi)fenoxisilano, triisobutoxifenoxisilano, y
5 viniloxitrimetoxisilano.

[0087] En otra modalidad, los compuestos donantes de electrón alcoxisilano generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:



10

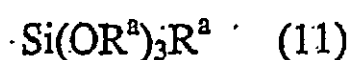
[0088] Algunos ejemplos de los compuestos donantes de electrón alcoxisilano generados in situ de acuerdo con la fórmula (10) incluyen trimetoxiclorosilano, trietoxiclorosilano, tri(n-propoxi)clorosilano, triisopropoxiclorosilano, tri(n-butoxi)clorosilano, tri(sec-butoxi)clorosilano, tri(t-butoxi)clorosilano, triisobutoxiclorosilano, tri(n-pentoxi)clorosilano, triisopentoxiclorosilano, tri(neopentoxi)clorosilano, tri(n-hexoxi)clorosilano, tri(n-heptoxi)clorosilano, tri-octoxiclorosilano, tri(n-nonoxi)clorosilano, tri(n-decoxi)clorosilano, trifenoxiclorosilano, triciclohexoxiclorosilano, triviniloxiclorosilano, etoxidimetoxiclorosilano, n-propoxidimetoxiclorosilano, isopropoxidimetoxiclorosilano, diisopropoxietoxiclorosilano, isopropoxidietoxiclorosilano, di(n-butoxi)metoxiclorosilano, n-butoxidimetoxiclorosilano, t-butoxidimetoxiclorosilano, di(t-butoxi)dimetoxiclorosilano, fenoxidimetoxiclorosilano, fenoxidietoxiclorosilano, fenoxidi(n-propoxi)clorosilano, fenoxidiisopropoxiclorosilano, fenoxidi(n-butoxi)clorosilano, fenoxidiisobutoxiclorosilano, fenoxidi(t-butoxi)clorosilano, fenoxidiciclohexoxiclorosilano, metoxidifenoxiclorosilano, etoxidifenoxiclorosilano,

15
20
25

10099

diciclohexoximetoxiclorosilano, diciclohexoxiisopropoxiclorosilano, ciclohexoxidimetoxiclorosilano, ciclohexoxidiisobutoxiclorosilano, y ciclohexoxidi(t-butoxi)clorosilano.

- 5 [0089] En otra modalidad, los compuestos donantes de electrón alcoxisilano generados in situ de la fórmula (5a) son de acuerdo con la fórmula:



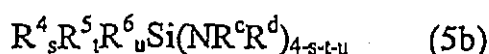
- 10 [0090] Algunos ejemplos de los compuestos donantes de electrón alcoxisilano generados in situ de acuerdo con la fórmula (11) incluyen trimetoximetilsilano, trimetoxietilsilano, trimetoxi(n-propil)silano, trimetoxiisopropilsilano, trimetoxi(n-butyl)silano, trimetoxiisobutylsilano, trimetoxi(sec-butyl)silano, trimetoxi(t-butyl)silano, trimetoxi(n-pentil)silano, trimetoxifenilsilano, trimetoxi(2-metilfenil)silano,
- 15 trimetoxi(2,6-dimetilfenil)silano, trimetoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano, trimetoxiciclohexilsilano, trietoximetilsilano, trietoxietilsilano, trietoxi(n-propil)silano, trietoxiisopropilsilano, trietoxi(n-butyl)silano, trietoxiisobutylsilano, trietoxi(sec-butyl)silano, trietoxi(n-pentil)silano, trietoxifenilsilano, trietoxi(2-metilfenil)silano, trietoxi(2,6-dimetilfenil)silano, trietoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano,
- 20 trietoxiciclohexilsilano, tri(n-propoxi)metilsilano, tri(n-propoxi)etilsilano, tri(n-propoxi)(n-propilo)silano, tri(n-propoxi)isopropilsilano, tri(n-propoxi)(n-butyl)silano, tri(n-propoxi)isobutylsilano, tri(n-propoxi)(sec-butyl)silano, tri(n-propoxi)(t-butyl)silano, tri(n-propoxi)(n-pentil)silano, tri(n-propoxi)fenilsilano, tri(n-propoxi)(2-metilfenil)silano, tri(n-propoxi)(2,6-dimetilfenil)silano, tri(n-propoxi)(2,4,6-
- 25 trimetilfenil)silano, tri(n-propoxi)ciclohexilsilano, triisopropoximetilsilano, triisopropoxietilsilano, triisopropoxi(n-propil)silano, triisopropoxiisopropilsilano, triisopropoxi(n-butyl)silano, triisopropoxiisobutylsilano, triisopropoxi(sec-butyl)silano,

10/100

triisopropoxi(t-butil)silano, triisopropoxi(n-pentil)silano, triisopropoxifenilsilano,
triisopropoxi(2-metilfenil)silano, triisopropoxi(2,6-dimetilfenil)silano,
triisopropoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano, triisopropoxiciclohexilsilano, tri(n-
butoxi)metilsilano, tri(n-butoxi)etilsilano, tri(n-butoxi)(n-propil)silano, tri(n-
5 butoxi)isopropilsilano, tri(n-butoxi)(n-butil)silano, tri(n-butoxi)isobutilsilano, tri(n-
butoxi)(sec-butil)silano, tri(n-butoxi)(t-butil)silano, tri(n-butoxi)(n-pentil)silano, tri(n-
butoxi)fenilsilano, tri(n-butoxi)(2-metilfenil)silano, tri(n-butoxi)(2,6-dimetilfenil)silano,
tri(n-butoxi)(2,4,6-trimetilfenil)silano, tri(n-butoxi)ciclohexilsilano,
triisobutoximetilsilano, triisobutoxi etilsilano, triisobutoxi(n-propil)silano,
10 triisobutoxiisopropilsilano, triisobutoxi(n-butil)silano, triisobutoxiisobutilsilano,
triisobutoxi(sec-butil)silano, triisobutoxi(t-butil)silano, triisobutoxi(n-pentil)silano,
triisobutoxifenilsilano, triisobutoxi(2-metilfenil)silano, triisobutoxi(2,6-
dimetilfenil)silano, triisobutoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano, triisobutoxiciclohexilsilano,
tri(t-butoxi)metilsilano, tri(t-butoxi)etilsilano, tri(t-butoxi)(n-propil)silano, tri(t-
15 butoxi)isopropilsilano, tri(t-butoxi)isobutilsilano, tri(t-butoxi)(sec-butil)silano, tri(t-
butoxi)(t-butil)silano, tri(t-butoxi)(n-pentil)silano, tri(t-butoxi)fenilsilano, tri(t-
butoxi)(2-metilfenil)silano, tri(t-butoxi)(2,6-dimetilfenil)silano, tri(t-butoxi)(2,4,6-
trimetilfenil)silano, tri(t-butoxi)ciclohexilsilano, triclohexoximetilsilano,
triclohexoxietilsilano, triclohexoxipropilsilano, triclohexoxiisopropilsilano,
20 triclohexoxi(n-butil)silano, triclohexoxiisobutilsilano, triclohexoxi(sec-
butil)silano, triclohexoxi(t-butil)silano, triclohexoxi(n-pentil)silano,
triclohexoxifenilsilano, triclohexoxi(2-metilfenil)silano, triclohexoxi(2,6-
dimetilfenil)silano, triclohexoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano,
triclohexoxiciclohexilsilano, trifenoximetilsilano, trifenoxietilsilano, trifenoxi(n-
25 propil)silano, trifenoxiisopropilsilano, trifenoxi(n-butil)silano, trifenoxiisobutilsilano,
trifenoxi(sec-butil)silano, trifenoxi(t-butil)silano, trifenoxi(n-pentil)silano,

trifenoxifenilsilano, trifenoxi(2-metilfenil)silano, trifenoxi(2,6-dimetilfenil)silano, trifenoxi(2,4,6-trimetilfenil)silano) y trifenoxiciclohexilsilano.

[0091] En otra modalidad, el uno o más compuestos donantes de electrón silano generados in situ de la fórmula (5) son compuestos donantes de electrón amidosilano de la fórmula:



- [0092] En la fórmula (5b), R^a , R^4 , R^5 , R^c y R^d son como se describió anteriormente. algunos ejemplos de los compuestos donantes de electrón amidosilano generados in situ de acuerdo con la fórmula (5b) incluyen $(CH_3)_3Si(NHCH_3)$, $(C_2H_5)_3Si(NHCH_3)$, $(n-C_3H_7)_3Si(NHCH_3)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(NHCH_3)$, $(n-C_4H_9)_3Si(NHCH_3)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(NHCH_3)$, $(terc-C_4H_9)_2Si(NHCH_3)$, $(ciclohexilo)_3Si(NHCH_3)$, $(fenilo)_3Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)(terc-C_4H_9)_2Si(NHCH_3)$, $(CH_3)_3Si(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_3Si(N(CH_2)_2)$, $(n-C_3H_7)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(n-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(terc-C_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(ciclohexilo)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(fenilo)_3Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)(terc-C_4H_9)_2Si(N(CH_3)_2)$, $(CH_3)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(C_2H_5)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(n-C_3H_7)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(iso-C_3H_7)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(n-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(iso-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(terc-C_4H_9)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(ciclohexilo)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(fenilo)_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_2(iso-C_3H_7)Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(iso-C_4H_9)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)(terc-C_4H_9)_2Si(N(iso-C_3H_7)_2)$, $(CH_3)_3Si(N(ciclohexilo)_2)$,

103
T02

$(C_2H_5)_3Si(N(Ciclohexil)(CH_3))$, $Cl_3Si(N(CH_3)_2)$, $Cl_3Si(N(C_2H_5)_2)$, $Cl_3Si(N(iso-C_3H_7)_2)$,
 $Cl_3Si(N(iso-C_4H_9)_2)$, $Cl_3Si(N(terc-C_4H_9)_2)$, $Cl_3Si(N(ciclohexilo)_2)$,
 $Cl_3Si(N(ciclohexilo)(CH_3))$, $Cl_3Si(N(terc-C_4H_9)(CH_3))$, $Cl_2(CH_3)Si(N(CH_3)_2)$,
 $Cl_2(CH_3)Si(N(C_2H_5)_2)$, y $Cl(CH_3)_2Si(N(CH_3)_2)$, $Cl(CH_3)_2Si(N(C_2H_5)_2)$, en donde iso-
 5 C_3H_7 es isopropilo, $is-C_4H_9$ es isobutilo, y $terc-C_4H_9$ es terc-butilo.

[0093] Después que el compuesto donante de electrón alcoxisilano o amidosilano se ha generado in situ mediante las etapas descritas anteriormente, el material de soporte catalizador resultante, que contiene el compuesto donante de electrón alcoxisilano o amidosilano generado in situ, luego se combina con uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos (el componente de metal de transición) para producir un precursor de catalizador. El uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos son cualquier compuestos de metal que poseen actividad catalítica para la polimerización de una olefina, sola o en la presencia de un grupo co-catalizador de metal principal. Preferiblemente, los compuestos de metal de transición catalíticamente activos se seleccionan de las clases de compuestos titanio y vanadio catalíticamente activos.

[0094] Algunos ejemplos de compuestos titanio adecuados incluyen $TiBr_3$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O-is-C_3H_7)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Br_3$, $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, y $Ti(O-n-C_4H_9)_4$. de estos, se prefieren los cloros de titanio, particularmente tetracloruro de titanio.

[0095] Algunos ejemplos de compuestos vanadio adecuados incluyen los halogenoides de vanadio (por ejemplo, VCl_3 y VCl_5), los oxihalogenoides de

104/103

vanadio (por ejemplo, óxido tribromo de vanadio (V), óxido tricloro de vanadio (V) y óxido trifluor de vanadio (V), los alcóxidos vanadio (por ejemplo, óxido triisopropóxido de vanadio (V), y oxiacetilacetionato de vanadio (IV).

- 5 [0096] El precursor de catalizador descrito anteriormente luego se combina con uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos (es decir, co-catalizadores de metal del grupo principal) para formar el catalizador activo. El uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos se combinan preferiblemente con el precursor catalizador durante la
- 10 reacción de polimerización (es decir, en la presencia del precursor catalizador y uno o más monómeros olefina) para producir el catalizador de polimerización activo. Por ser "catalíticamente activo", un co-catalizador de metal de grupo principal se requiere para formar un catalizador de polimerización activo cuando se combina con el precursor catalizador que contiene el metal de transición descrito
- 15 anteriormente.

- [0097] En una modalidad preferida, el uno o más co-catalizadores de grupo principal son compuestos de aluminio catalíticamente activos. Los compuestos de aluminio particularmente preferidos son de acuerdo con la fórmula $AlR^7R^8R^9$. En la
- 20 fórmula, R^7 , R^8 , y R^9 cada uno independientemente representan H; halo; un grupo de hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado descrito anteriormente, y más preferiblemente tiene 1 a 10 átomos de carbono; o un grupo alcoxi de la fórmula $-OR^c$ en donde R^c representa un grupo de hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o
- 25 ramificada, saturado o no saturado descrito anteriormente, y más preferiblemente tiene 1 a 10 átomos de carbono. Cuando cualquiera de R^7 , R^8 , y R^9 representa un

10/4

grupo hidrocarburo, el grupo de hidrocarburo no se puede derivar con uno o más heteroátomos, o alternativamente, derivar con uno o más heteroátomos.

[0098] Algunos ejemplos de compuestos de aluminio adecuados que contienen
5 por lo menos un enlace de hidruro de aluminio incluyen alano, metilaluminiohidruro, dimetilaluminiohidruro, etilaluminiohidruro, cloroaluminiohidruro, y dicloroaluminiohidruro.

[0099] Algunos ejemplos de compuestos de aluminio adecuados que contienen
10 por lo menos un enlace de aluminio-haluro incluyen aluminio flúor, aluminio cloro, aluminio bromo, aluminio yodo, metilaluminiodicloro, dimetilaluminiodicloro, etilaluminiodicloro, dietilaluminiodicloro, n-propilaluminiodicloro, di(n-propil)aluminiodicloro, isopropilaluminiodicloro, diisopropilaluminiodicloro, n-butilaluminiodicloro, di(n-butil)aluminiodicloro, isobutilaluminiodicloro,
15 diisobutilaluminiodicloro, t-butilaluminiodicloro, di(t-butil)aluminiodicloro, metiletilaluminiodicloro, y metilisopropilaluminiodicloro.

[00100] Algunos ejemplos de compuestos de aluminio adecuados que contienen solo grupos hidrocarburo (es decir, compuestos organoaluminio) incluyen
20 trimetilaluminio, trietilaluminio, tri(n-propil)aluminio, triisopropilaluminio, tri(n-butil)aluminio, triisobutilaluminio, tri(t-butio)aluminio, tri(sec-butil)aluminio, tri(n-pentil)aluminio, triisopentilaluminio, tri(1-metilpentil)aluminio, tri(2-metilpentil)aluminio, tri-(3-metilpentil)aluminio, tri-(4-metilpentil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(1,2-dimetilbutil)aluminio, tri(1,3-dimetilbutil)aluminio, tri(1,1-
25 dimetilbutil)aluminio, tri(2,2-dimetilbutil)aluminio, tri(3,3- dimetilbutil)aluminio, tri(2-metilhexil)aluminio, tri(3-metilhexil)aluminio, tri(4-metilhexil)aluminio, tri(5-metilhexil)aluminio, tri(n-heptil)aluminio, tri(1-metilhexil)aluminio, tri(2-

106/05

metilhexil)aluminio, tri(3-metilhexil)aluminio, tri(4-metilhexil)aluminio, tri(5-metilhexil)aluminio, tri(1,1-dimetilpentil)aluminio, tri(2,2-dimetilpentil)aluminio, tri(3,3-dimetilpentil)aluminio, tri(4,4-dimetilpentil)aluminio, tri(1,2-dimetilpentil)aluminio, tri(1,3-dimetilpentil)aluminio, tri(2,3-dimetilpentil)aluminio, 5 tri(1,4-dimetilpentil)aluminio, tri(2,4-dimetilpentil)aluminio, tri(2,2,3,3-tetrametilpropil)aluminio, tri(n-octil)aluminio tri(n-nonil)aluminio, tri(n-decil)aluminio, metildietilaluminio, dimetiletilaluminio, metildi(n-propil)aluminio, dimetil(n-propil)aluminio, dimetilisopropilaluminio, diisopropilmetilaluminio, dietil(n-propil)aluminio, dietilisopropilaluminio, diisopropiletilaluminio, dimetil(n-butil)aluminio, 10 di(n-butil)metilaluminio, dimetilisobutilaluminio, diisobutilmetilaluminio, di(t-butil)metilaluminio, t-butildimetilaluminio, t-butildiisopropilaluminio, dimetil(n-pentil)aluminio, dimetil(n-octil)aluminio, diisopropil(n-octil)aluminio, triciclopentilaluminio, triciclohexilaluminio, trifenilaluminio, metildifenilaluminio, y dimetilfenilaluminio.

15

[00101] Algunos ejemplos de compuestos de aluminio adecuados que contiene por lo menos un enlace de aluminio-alcóxido incluyen metóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$), etóxido de aluminio, n-propóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, n-butóxido de aluminio, isobutóxido de aluminio, t-butóxido de aluminio, 20 n-pentóxido de aluminio, dimetilaluminio metóxido, dimetilaluminio isopropóxido, metilaluminio dimetóxido, metilaluminio diisopropóxido, dimetoxialuminio cloro, y diisopropoxialuminio cloro.

[00102] El componente de catalizador de metal de transición puede incluir uno o 25 una combinación adecuada de compuestos de metal de transición catalíticamente activos, y preferiblemente, uno cualquiera o combinación de estos compuestos descritos anteriormente. De forma similar, el co-catalizador de metal de grupo

607106

principal puede incluir una o una combinación adecuada de los compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos, y preferiblemente, uno cualquiera o combinación de los compuestos descritos anteriormente.

- 5 [00103] El metal de transición catalíticamente activo y los compuestos de co-catalizador de metal de grupo principal pueden ser en cualquier forma física adecuada o en cualquier nivel de pureza adecuado. En adición, el metal de transición catalíticamente activo y los compuestos de co-catalizador se pueden combinar con cualesquier átomos adecuados o compuestos químicos que pueden,
- 10 por ejemplo, mejorar o beneficiar el proceso de polimerización o producción del catalizador.

- [00104] Los materiales de soporte del catalizador de partida que contienen un componente de magnesio, descrito anteriormente, se pueden sintetizar mediante
- 15 cualesquier medios adecuados. Por ejemplo, en una modalidad, un material de soporte catalizador que contiene un componente de magnesio (Y) se sintetiza al hacer reaccionar un material de soporte de metal de óxido de organomagnesio con un compuesto de alcohol o un compuesto de amina.

- 20 [00105] El material de soporte de óxido de organomagnesio incluye un componente de organomagnesio y un componente de soporte de óxido de metal. Preferiblemente, el componente de organomagnesio es una cubierta en el soporte de óxido de metal. El componente de organomagnesio se une o compleja al componente de óxido de metal.

25

- [00106] El componente de organomagnesio es cualquier compuesto o material que contiene átomos de magnesio unidos a uno o más grupos de hidrocarburo. El

grupo de hidrocarburo unido al magnesio es preferiblemente cualquiera del grupo de hidrocarburo descrito anteriormente. Por ejemplo, el componente de organomagnesio puede ser de acuerdo con la fórmula magnesio (R^b) en donde R^b representa cualquiera de los grupos hidrocarburo fusionados, cíclicos o policíclicos, de cadena recta o ramificada, saturados o no saturados descritos anteriormente. Más preferiblemente, R^b representa cualquiera del grupo de hidrocarburo descrito anteriormente que tiene 1 a 10 átomos de carbono. El subcripto v es preferiblemente 1 o 2 dependiendo de si el compuesto de organomagnesio o material se une (en donde v es preferiblemente 1) o se
10 compleja (en donde v es preferiblemente 2) al componente de óxido de metal.

[00107] En un método preferido para producir un soporte de óxido de metal $Mg(Y)$, un alcohol o compuesto amina (YH) se desprotona por un grupo de hidrocarburo en el componente de organomagnesio para formar un hidrocarburo volátil y el
15 componente $Mg(Y)$. La siguiente ecuación demuestra este principio (en donde R es cualquiera del grupo de hidrocarburo descrito anteriormente):



20 [00108] El alcohol utilizado para reaccionar con el componente de organomagnesio puede ser cualquiera de los alcoholes descritos anteriormente de acuerdo con la fórmula R^a-OH . Algunos ejemplos de alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, iso-butanol, terc-butanol, sec-butanol, 1-pentanol, iso-pentanol, neo-pentanol, 2-pentanol, 3-
25 pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-

107
100

metilfenol, 2,6- dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, y 2,4,6-trimetilfenol. Un alcohol particularmente preferido es etanol.

[00109] La amina utilizada para reaccionar con el componente de organomagnesio puede ser cualquier amina adecuada. Preferiblemente, la amina es de la fórmula R^cR^dNH , en donde R^c y R^d cada uno independientemente representa H o cualquiera de los grupos hidrocarburo fusionados, cíclicos o policíclicos, de cadena recta o ramificada, saturados o no saturados descritos anteriormente, y preferiblemente que tienen 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, R^c y R^d se pueden conectar para formar un grupo de anillo nitrógeno. El compuesto amina tiene por lo menos un átomo de nitrógeno, y puede tener cualquier número adecuado de átomos de nitrógeno u otros heteroátomos.

[00110] Algunos compuestos amina preferidos de acuerdo con la fórmula R^cR^dNH anterior incluyen amonio, metilamina, etilamina, hidroxilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, t-butilamina, dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, n-propilmetilamina, di(n-propil)amina, diisopropilamina, di(n-butil)amina, diisobutilamina, di(sec-butil)amina, di(t-butil)amina, isopropilmetilamina, n-butilmetilamina, isobutilmetilamina, t-butilmetilamina, isobutiletilamina, t-butiletilamina, vinilamina, vinilmetilamina, bencilamina, bencilmetilamina, 1,2-etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, piperidina, piperazina, imidazol, pirrol, y pirrolidina.

[00111] De acuerdo con la invención, los equivalentes molares del alcohol o la amina con respecto al componente de organomagnesio se ajusta preferiblemente para convertir cuantitativamente el componente de organomagnesio al componente de magnesio (Y). Preferiblemente, no hay exceso significativo del

109

alcohol o la amina que se requiere para la conversión cuantitativa del componente de organomagnesio al componente de magnesio (Y). Los equivalentes molares óptimos del alcohol se pueden calcular convenientemente de acuerdo con la siguiente fórmula:

5

$$Eq_{(YH)} = 2 \times \frac{[(\text{mmol MgR/g soporte}) - 2.1 - 0.55 \times \% \text{ peso } (H_2O) / \text{ soporte}]}{[\text{mmol MgR/g soporte}]}$$

[00112] En la fórmula anterior, Eq(YH) establece para los equivalentes molares del compuesto alcohol o amina se relaciona con la cantidad molar del magnesio; "soporte MgR/g mmol" se establece para las mmoles de magnesio en el componente organomagnesio por gramo de soporte sólido; y "% en peso (H₂O)/soporte" se establece para el porcentaje en peso del agua absorbida físicamente en el soporte sólido.

15 [00113] Preferiblemente, el equivalente molar del alcohol o la amina utilizada es por lo menos aproximadamente tanto como, mientras no se exceda por más de aproximadamente 15%, el valor de Eq(YH) como se determina mediante la fórmula anterior. Más preferiblemente, el equivalente molar del alcohol o la amina no excede Eq(YH) por más de aproximadamente 10%, más preferiblemente
20 aproximadamente 8%, más preferiblemente aproximadamente 6%, más preferiblemente aproximadamente 4%, y aún más preferiblemente aproximadamente 2%.

[00114] Un material de soporte catalizador que contiene un componente de haluro
25 de magnesio aducido por alcohol se puede sintetizar mediante cualesquier medios apropiados. Por ejemplo, en una modalidad preferida, el componente de haluro

4-110

magnesio aducido por alcohol se sintetiza al complejar un material de soporte de óxido de metal haluro magnesio con un compuesto de alcohol de la fórmula R^a-OH (en donde R^a es como se describió anteriormente) mediante cualesquier medios conocidos en la técnica. Los alcoholes descritos y ejemplificados anteriormente de acuerdo con la fórmula R^a-OH se aplican aquí muy bien.

[00115] En una modalidad preferida, el material de soporte catalizador se produce al poner en contacto un soporte de catalizador de óxido de metal organomagnesio o un soporte de óxido de metal haluro magnesio con un alcohol o compuesto amina bajo condiciones adecuadas. Las condiciones adecuadas incluyen, inter alia, una cantidad adecuada de tiempo, temperatura, y presión durante el cual ocurre el contacto.

[00116] Por ejemplo, un soporte de catalizador de óxido de metal $Mg(Y)$ se produce preferiblemente al poner en contacto un soporte de catalizador de óxido de metal organomagnesio con un alcohol o compuesto amina bajo reacción adecuada para la reacción del componente organomagnesio con el alcohol o amina. Alternativamente, un soporte de catalizador de óxido de metal aducido con haluro magnesio se produce preferiblemente al poner en contacto un soporte de óxido de metal haluro magnesio con un alcohol bajo condiciones adecuadas para la aducción (es decir, complejación) del alcohol con el componente.

[00117] Los soportes de óxido de metal haluro magnesio u organomagnesio se pueden poner en contacto con el alcohol y/o el compuesto amina mediante cualesquier medios adecuados. Por ejemplo, el material de soporte se puede poner en contacto con el alcohol o compuesto amina en la fase de vapor. Más preferiblemente, los materiales de soporte de óxido de metal haluro magnesio u

#211

organomagnesio se ponen en contacto con el alcohol o compuesto amina en un medio líquido adecuado.

[00118] El material de soporte de óxido de metal haluro magnesio incluye un
5 componente de haluro magnesio unido o complejo a un componente de óxido de metal. El componente de haluro magnesio incluye, mínimamente, moléculas discretas o una estructura química repetida que incorpora un enlace de haluro magnesio (Mg-X) en donde X es un haluro. El haluro (X) puede ser, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, yodo, o una combinación de estos. Preferiblemente, el haluro
10 es cloro. Más preferiblemente, el componente de haluro magnesio está de acuerdo con la fórmula MgX_2 , y aún más preferiblemente, $MgCl_2$. Las unidades de haluro magnesio no se pueden complejar con otras moléculas, o alternatively, complejar a uno o más moléculas. Por ejemplo, las unidades de haluro magnesio se pueden complejar en moléculas de disolvente, por ejemplo, $MgCl_2 \cdot xEtOH$ o
15 $MgCl_2 \cdot xH_2O$ en donde EtOH es etanol y x es cualquier valor adecuado.

[00119] El material de soporte de óxido de metal haluro magnesio se puede producir mediante cualquier método adecuado. En una modalidad preferida, el material de soporte de óxido de metal haluro magnesio se produce al hacer
20 reaccionar un material de soporte de óxido de metal cubierto con organomagnesio, como se describió anteriormente, con un agente de halogenación adecuado. Un agente de halogenación adecuado puede ser capaz de convertir el componente de organomagnesio a un componente de haluro magnesio. Algunos ejemplos de agentes de halogenación adecuados incluyen hidrógeno haluros, dihalógenos,
25 cloro silano (por ejemplo, tetraclorurosilano), y cloros carbono (tal como tetracloruro de carbono).

112
113

[00120] Preferiblemente, el agente de halogenación es un haluro de hidrógeno de acuerdo con la fórmula HX o una molécula dihalógeno de acuerdo con la fórmula X_2 en donde H es un átomo de hidrógeno y X es un átomo de halógeno. Preferiblemente, el átomo de halógeno es un átomo de cloro. Algunos ejemplos de
5 agentes de halogenación particularmente preferidos incluyen cloruro de hidrógeno (HCl) y cloro (Cl_2).

[00121] El material de soporte de óxido de metal organomagnesio de partida se puede producir mediante cualquier método adecuado. Preferiblemente, el soporte
10 de óxido de metal organomagnesio se genera al combinar un material de soporte de óxido de metal con uno o más compuestos organomagnesio. Los compuestos organomagnesio se requieren, bajo condiciones adecuadas, para unir o complejar con el material de soporte de óxido de metal. Una vez se une o compleja, el compuesto organomagnesio preferiblemente retiene por lo menos alguna porción
15 del grupo de hidrocarburos unido al magnesio.

[00122] El uno o más compuestos organomagnesio preferiblemente disueltos en una cantidad de por lo menos 5 % en peso a temperatura ambiente en un disolvente de hidrocarburo aromático o alifático esencialmente desprovisto de los
20 co-disolventes oxigenados tal como éteres. Una o más ayudas de solubilización se pueden combinar con el compuesto organomagnesio para incrementar su solubilidad en el disolvente de hidrocarburo. Por ejemplo, un compuesto organometálico adecuado, tal como un compuesto tris(alquil)aluminio, se puede agregar con el fin de incrementar la solubilidad del compuesto organomagnesio.

25

[00123] Preferiblemente, el compuesto organomagnesio está de acuerdo con la fórmula $Mg(R^b)_2$, en donde R^b es como se describió anteriormente.

H913

Preferiblemente, R^b se selecciona de cualquiera de los grupos hidrocarburo descritos anteriormente y que tienen 1 a 10 átomos de carbono. Algunos ejemplos de compuestos organomagnesio adecuados incluyen dimetilmagnesio, dietilmagnesio, etilmetilmagnesio, di-(n-propil)magnesio, diisopropilmagnesio, n-propilmetilmagnesio, isopropilmetilmagnesio, di-(n-butil)magnesio, di-(sec-butil)magnesio, diisobutilmagnesio, di-(terc-butil)magnesio, di(n-pentil)magnesio, diisopentilmagnesio, di(n-hexil)magnesio, di(n-heptil)magnesio, di(n-octil)magnesio, n-butilmetilmagnesio, n-butiloetilmagnesio, n-butil(sec-butil)magnesio, metiloctilmagnesio, n-butiloctilmagnesio, metil(bencil)magnesio, etil(bencil)magnesio, dibencilmagnesio, metil(fenil)magnesio, etil(fenil)magnesio, difenilmagnesio, bis(2-metilfenil)magnesio, bis(2,6-dimetilfenil)magnesio, bis(2,4,6-trimetilfenil)magnesio), (2,6-dimetilfenil)metilmagnesio, díciclohexilmagnesio, ciclohexilmetilmagnesio, ciclohexiletilmagnesio, ciclohexilisopropilmagnesio, bis(ciclopentadienil)magnesio, metilciclopentadienilmagnesio, etilciclopentadienilmagnesio, isopropilciclopentadienilmagnesio, bis(etilciclopentadienil)magnesio, y bis(pentametilciclopentadienil)magnesio.

[00124] En una modalidad preferida, por lo menos alguna porción del método para producir el catalizador de polimerización se conduce en un medio líquido. Cualquier medio líquido no interfiere con la producción del catalizador o con la función pretendida del catalizador para polimerizar olefinas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención. Un medio líquido preferido en el que se pone en contacto el material de soporte de magnesio con el alcohol o compuesto amina, pero no significa que el medio líquido adecuado solo, es un disolvente de hidrocarburo. El disolvente de hidrocarburo es cualquier disolvente diferente a agua o disolventes solubles en agua. Algunos ejemplos de disolventes de

114

hidrocarburo adecuados incluyen los hexanos, heptanos, octanos, toluenos, benceno, xilenos, etilbenceno, dietilbencenos, y éteres.

[00125] En una modalidad preferida, un precursor de catalizador se produce de acuerdo con el siguiente método. Un soporte de óxido de metal de organomagnesio se produce primero al utilizar un proceso de dos etapas, como sigue. Primero, un soporte poroso particulado de un óxido de metal inorgánico se suspende en un disolvente inerte. Preferiblemente, el disolvente inerte es un alcano líquido (por ejemplo, hexano, heptano, octano, etc.) o disolvente de hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno o etilbenceno). La pasta resultante luego se trata con una solución de un compuesto organomagnesio soluble en hidrocarburo en una cantidad que es aproximadamente en una proporción molar 2:1 de óxido de metal a magnesio. Luego se calienta la mezcla preferiblemente a temperatura de aproximadamente 10° C a aproximadamente 120° C durante aproximadamente treinta minutos a aproximadamente cinco horas, típicamente mientras se agita. Luego, una cantidad estequiométrica de un compuesto alcohol C₁-C₈ se agrega a una temperatura entre aproximadamente -20° C y 50° C, más preferiblemente entre 0° C y 10° C, y luego se calienta hasta aproximadamente 40° C a 80° C, o en el punto de ebullición del disolvente, durante un periodo de aproximadamente 20 a 90 minutos.

[00126] Los contenidos luego se enfrían y uno o más compuestos de haluro silano se agregan a la mezcla. El compuesto de haluro silano se puede utilizar en una cantidad estequiométrica, una cantidad estequiométrica alta o una cantidad estequiométrica baja según se compara con la cantidad de etanol agregada. La mezcla se calienta de nuevo, preferiblemente a aproximadamente 40° C a 80° C, o al punto de ebullición del disolvente, y se mantiene a esta temperatura durante

H5 115

aproximadamente quince a cuarenta y cinco minutos. La solución luego se enfría preferiblemente a aproximadamente -20°C a 40°C , y más preferiblemente entre 0°C y 20°C .

5 [00127] Luego, se agrega un compuesto de titanio o vanadio en una cantidad de preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 15 veces, más preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 10 veces, moles de magnesio. La mezcla resultante se le permite reaccionar, preferiblemente mientras se agita, durante aproximadamente treinta minutos a una hora a una temperatura

10 en el rango de aproximadamente 10°C a 150°C , y más preferiblemente aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C . El producto sólido resultante luego se recolecta mediante filtración y se lava con un disolvente de hidrocarburo.

15 [00128] En la segunda etapa, el producto sólido resultante de la primera etapa se extrae con un exceso de, por ejemplo, tetracloruro de titanio, preferiblemente como una solución de tetracloruro de titanio en un disolvente inerte, preferiblemente un alquilbenceno $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, que contiene por lo menos 5% en peso de tetracloruro de titanio. Típicamente, la extracción se continua durante

20 aproximadamente treinta minutos a tres horas, más preferiblemente aproximadamente dos horas, a aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C . El producto se lava con un disolvente de hidrocarburo hasta que el contenido de tetracloruro de titanio en el filtrado es menos de aproximadamente 2% en peso.

25 [00129] El componente catalítico solo preferiblemente tiene una proporción molar del óxido inorgánico al compuesto de titanio o vanadio en el rango de 1000 a 1, más preferiblemente de 100 a 2, y en particular de 50 a 3.

A7116

[00130] Preferiblemente, el co-catalizador de aluminio se agrega al precursor catalizador que contiene, descrito anteriormente, durante la reacción de polimerización en tal una cantidad que la proporción atómica del compuesto aluminio al metal de transición catalíticamente activo (es decir, titanio) es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 800:1, y más preferiblemente aproximadamente 20:1 a aproximadamente 200:1.

[00131] En adición al compuesto aluminio, el sistema catalítico de la invención pueden opcionalmente incluir un compuesto donante de electrón externo. Algunos ejemplos de compuestos donantes de electrón externos adecuados incluyen ácidos carboxílicos mono- y poli-funcionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, organofósforos, y compuestos alcoxisilicio. Se puede utilizar una mezcla de dos o más compuestos donantes de electrón externos también. Los compuestos particularmente preferidos donantes de electrón externos se seleccionan de la clase de compuestos alcoxisilicio, y aún más preferiblemente, de los compuestos alcoxisilicio de acuerdo con la fórmula (5), como se describió anteriormente.

[00132] Algunos compuestos donantes de electrón particularmente preferidos incluyen diisopropildimetoxisilano, isobutilisopropilo dimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, diciclohexildimetoxisilano, isopropil-(terc-butil)dimetoxisilano, isopropil-(sec-butil)dimetoxisilano, y isobutil-(sec-butil)dimetoxisilano.

[00133] El co-catalizador de aluminio y uno o más compuestos donantes de electrón externos se pueden poner en contacto con el precursor catalizador que

contiene el metal de transición con cualquier fin adecuado, o como una mezcla combinada, normalmente a una temperatura en el rango de aproximadamente 0° C a aproximadamente 200° C , preferiblemente aproximadamente 20° C a aproximadamente 90° C y en una presión de aproximadamente 1 a 5 aproximadamente 100 bar, y más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 40 bar.

[00134] En otro aspecto, la invención se dirige a un método para polimerizar uno o más olefinas al poner en contacto uno o más monómeros olefina con el catalizador de polimerización de la invención bajo condiciones adecuadas para la polimerización de los monómeros olefina. El catalizador de polimerización de la invención es particularmente adecuado para la polimerización de olefinas 1-alqueno. Algunos 1-alquenos particularmente adecuados son aquellos que tienen un máximo de aproximadamente diez átomos de carbono. algunos ejemplos de 15 tales olefinas 1-alqueno incluyen por ejemplo, vinilcloruro ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), vinilfluoruro ($\text{CH}_2=\text{CHF}$), vinilidencloruro ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$), vinilfluoruro ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$), tetrafluoroetano ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), propeno, 2-metilpropeno, 2-cloropropeno, 3-cloropropeno, 1-cloro-2-metilpropeno, 3-cloro-2-metilpropeno, 1,3-dicloropropeno, 1-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2,3 -dimetil- 1- buteno, 3, 3 -dimetil- 1-buteno, 1-penteno, 20 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1- deceno, 4-metil-1-penteno, 4,4-dimetil- 1-penteno, 4-metil- 1-hexeno, 5-metil-1- hexeno, 4,4-dimetil- 1-hexeno, 4-metil- 1 -hepteno, 5-metil-1-hepteno, 6-metil-1-hepteno, 1,3 -butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, cloropreno(2-cloro-1,3-butadieno), 2,3-dicloro-1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 1,2- divinilbenceno, 1,3- 25 divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno, y estireno.

119/118

[00135] En adición a los 1-alquenos ejemplificados anteriormente, una variedad de 1-alquenos funcionalizados también pueden ser sustratos adecuados para polimerización de acuerdo con la presente invención. algunos ejemplos de monómeros 1-alqueno funcionalizados adecuados incluyen acrilnitrilo
5 (CH₂=CHCN), acrilamida (CH₂=CHC(O)NH₂), ácido acrílico, metilacrilato (CH₂=CH-COOCH₃), etilacrilato, n-propilacrilato, iso-propilacrilato, n-butilacrilato, iso-butilacrilato, sec-butilacrilato, terc-butilacrilato, ácido metacrilato (CH₂=C(CH₃)-COOH), metilmetacrilato (CH₂=C(CH₃)-COOCH₃), etilmetacrilato, propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, iso-butilmetacrilato, sec-butilmetacrilato, terc-butilmetacrilato,
10 ácido fumárico, ácido maleico, ácido 3-metacrílico, ácido 3,3- dimetilacrílico, ácido 2,3-dimetilacrílico, ácido 2-fluoroacrílico, ácido 3-cloroacrílico, ácido 2-cianoacrílico, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, aminoetilacrilato, aminoetilmetacrilato, N,N-dimeminoamoetilmetacrilato, t- butilaminoetilacrilato, vinilacetato, y ácido 3-butenico.

15

[00136] El polímero se puede derivar de un tipo único del monómero olefina, que forma así un homopolímero. Algunos ejemplos de homopolímeros adecuados incluyen polietileno, polietileno lineal no ramificado, polipropileno (isotáctico y sindiotáctico), y polivinilcloruro.

20

[00137] El polímero también se puede derivar de dos o más tipos diferentes de monómeros olefina, formando así un copolímero. El copolímero puede incluir, por ejemplo, tercpolímeros y tetrapolímeros. Preferiblemente, por lo menos uno de los monómeros utilizados para producir un copolímero es un monómero 1-alqueno.

25

[00138] Los copolímeros pueden tener cualquier distribución de unidades de monómero. Por ejemplo, el copolímero puede ser un copolímero aleatorizado, un

128
119

copolímero alterno, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, o una combinación de estos.

[00139] El catalizador de polimerización de la invención es particularmente
5 adecuado para uso en la producción de polímeros propileno (es decir, propeno).
Los polímeros propileno incluyen tanto homopolímeros de propileno así como
también copolímeros de propileno. Los copolímeros de propileno incluyen
propileno y cualquier número de otros alquenos diferentes a propileno.
Preferiblemente, el uno o más 1-alquenos diferentes a propileno tienen hasta 10
10 átomos de carbono.

[00140] La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier reactor
común adecuado para la polimerización de olefinas. Adicionalmente, la reacción
se puede conducir en una forma de tandas o modo continuo. La reacción también
15 se puede conducir en solución (es decir, como fase de volumen), como
polimerización de suspensión o como polimerización de fase de gas. Ejemplos de
reactores adecuados incluyen reactores de agitación que operan continuamente,
reactores a bucle, reactores de lecho fluidizado, o reactores de lecho de energía de
agitación horizontal o vertical. La polimerización también se puede llevar a cabo en
20 una serie de reactores acoplados consecutivamente. El tiempo de reacción
depende de las condiciones de reacción seleccionadas. Típicamente, el tiempo de
reacción es de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 20 horas, y más
típicamente aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 horas.

25 [00141] La polimerización se conduce a una temperatura preferiblemente en el
rango de aproximadamente 20° C a aproximadamente 150° C, más
preferiblemente aproximadamente 50° C a aproximadamente 120° C, y aún más

12/12/07

preferiblemente aproximadamente 60° C a aproximadamente 90° C. la
polimerización se conduce a una presión preferiblemente en el rango de
aproximadamente 1 a 100 bar, más preferiblemente aproximadamente 15 a
aproximadamente 40 bar, y aún más preferiblemente aproximadamente 20 a
5 aproximadamente 35 bar.

[00142] El peso molecular de los polímeros resultantes se puede controlar y
ajustar en un amplio rango al agregar agentes que inducen la terminación o
transferencia de cadena de polímero como se utiliza comúnmente en la técnica de
10 la polimerización, tal como hidrógeno. En adición, un disolvente inerte, tal como
tolueno o hexano, o un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, y cantidades más
pequeñas de un polímero en polvo, por ejemplo, polipropileno en polvo, se puede
agregar durante el proceso de polimerización o se agrega al polímero final.

15 [00143] Los pesos moleculares promedio de los polímeros producidos al utilizar el
método de la invención pueden estar típicamente en el rango de aproximadamente
10,000 a 1,000,000 g/mol con tasa de flujo fundido en el rango de
aproximadamente 0.1 a 100 g/10 min o aproximadamente 0.5 a 50 g/10 min. Por
lo menos un método, la tasa de flujo fundido corresponde a la cantidad de
20 polímero que se presiona dentro de 10 minutos a partir de un instrumento de
ensayo de acuerdo con ISO 1133 en una temperatura de 230 ° C y bajo una carga
de 2.16 kg.

[00144] En adición, los polímeros resultantes, como se obtienen de acuerdo con el
25 método de la invención se puede procesar adicionalmente. Por ejemplo, los
polímeros se pueden presionar, moldear, extruir, o peletizar para producir varios

122121

productos finales, películas que incluyen, fibras, moldes, polvos, contenedores, o glóbulos.

[00145] Los ejemplos se han establecido adelante para el propósito de ilustración.

- 5 El alcance de la invención no es ninguna forma limitada por los ejemplos establecidos aquí.

Ejemplo 1

- 10 Síntesis de un precursor de catalizador por vía de un soporte de catalizador de óxido de metal Mg(Y)

[00146] Diez gramos de Sillopol 2229 Grace Davison se cargan en un frasco de cuatro cuellos de 1000 ml, y luego se suspenden en 150 ml de etilbenceno.

- 15 Mientras se agita la mezcla con una barra de vidrio equipada con una paleta de Teflón, 76 ml de 15 % en peso de butileilmagnesio se agregan lentamente a temperatura ambiente (proporción molar $\text{SiO}_2\text{Mg} = 2/1$). Los contenidos se calientan a 95° C, mantenido allí durante 30 minutos, y luego se enfrían a 5° C. Luego 6.1 ml de EtOH diluidos con una cantidad igual de etilbenceno se agregan
20 lentamente al frasco. La mezcla luego se calienta a 60° C y mantenido allí durante 30 minutos.

- [00147] Los contenidos luego se enfrían a temperatura ambiente y se agregan 11.2 ml (13.7 gramos) de difenildiclorosilano. La mezcla se calienta de nuevo a 60°
25 C, mantenido allí durante 30 minutos y luego se enfría a +10° C. Se agregan lentamente 53.8 ml de tetracloruro de titanio (35.8 gramos). La mezcla se calienta finalmente y mantenido a 105° C durante 1 hora.

123
122

[00148] El catalizador se extrae posteriormente durante 2 horas a 120° C utilizando una mezcla de 10 % vol de tetracloruro de titanio y etilbenceno. Después de la extracción, el sólido se recolecta, se lava para remover el exceso de tetracloruro de titanio, y luego se seca en vacío.

Ejemplo 2

Síntesis de un precursor de catalizador vía un soporte de catalizador de óxido de metal haluro magnesio aducido por alcohol

[00149] Diez gramos de Sillopol 2229 Grace Davison se cargan a un frasco de cuatro cuellos de 1000 ml y luego se suspenden en 150 ml de etilbenceno. Mientras se agita la mezcla con una barra de vidrio equipada con una paleta de Teflón, 76 ml de 15 % en peso de butiletilmagnesio se agregan lentamente a temperatura ambiente (proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Mg} = 2/1$). Los contenidos se calientan a 95° C, mantenido allí durante 30 minutos, y luego se enfría a temperatura ambiente. El HCl gaseoso luego se introduce en la mezcla utilizando un tubo de Teflón. El HCl se burbujea lentamente en la pasta hasta que todo el magnesio se ha clorinado. La complejión de la clorinación se puede determinar al monitorear las diferencias de la tasa de flujo entre burbujas de entrada y salida. Como la complejación alcanza la clorinación, las tasas de flujo se aproximarán una a la otra. Una vez la clorinación se completa, el exceso de HCl se remueve la purgar la suspensión amarilla brillante con nitrógeno.

[00150] Posteriormente, 12 ml de etanol (0.2125 moles) se agregan y la pasta se calienta a 80° C durante 15 minutos. La mezcla luego se enfría a +10° C, antes de

12/12/07

agregar 25.6 ml de dicitclohexildiclorosilano. La mezcla se calienta a 60° C, luego mantenido allí durante 30 minutos, y luego se enfría a +10° C. Luego se agregan lentamente 53.8 ml de tetracloruro de titanio (35.8 gramos). La mezcla luego se calienta y se mantiene a 105° C durante 1 hora.

5

[00151] El catalizador se extrae posteriormente durante dos horas a 120° C utilizando una mezcla de 10 % vol de tetracloruro de titanio y etilbenceno. Después de la extracción, el sólido se recolecta, se lava para remover el exceso de tetracloruro de titanio, y luego se seca en vacío.

10

Ejemplo 3

Procedimiento de polimerización en volumen

15 [00152] 0.5 gramos de hidrógeno se agregan a un reactor de 5 litros utilizando un metro de flujo de masa. Cinco mililitros de 1.6M trietilaluminio y dos milímetros de 0.1 M "donante C" (ciclohexilmetildimetoxisilano) luego se ponen en reflujo en el reactor utilizando 900 g de propileno líquido a temperatura ambiente. Después de agitar durante 2 minutos, el catalizador (25 mg de la pasta en 10 ml del heptano)

20 se pone en reflujo en el reactor con otros 900 g de propileno líquido. El reactor se calienta a 70° C en 10 minutos y se mantiene a 70° C durante 1 hora. Después de 60 minutos de polimerización, la reacción se termina al ventilar el propileno no reactivo y enfriar el reactor a temperatura ambiente. El homopolímero polipropileno se recupera y la productividad catalítica (polímero g /componente catalítico sólido

25 g en 1 hora) se determina gravimétricamente. La tasa de flujo fundido y el índice de isotacticidad del polímero, con base en los solubles xileno, se determinan en el polvo de reactor seco.

125
124Ejemplo 4

Procedimiento de polimerización de fase de gas

5

[00153] 0.08 gramos de hidrógeno se agregan un reactor de 5 litros utilizando un metro de flujo de masa. 1.5 mililitros de 1.6M trietilaluminio y 1.2 mililitros de 0.0.025M "donante C" (ciclohexilmetildimetoxisilano) luego se ponen en reflujo en el reactor utilizando 160g de propileno líquido a temperatura ambiente. El reactor se calienta a 40° C; en el punto en el cual el catalizador (25 mg de la pasta en 10 ml de heptano) se pone en reflujo en el reactor con otros 260g de propileno líquido. El reactor luego se calienta a 75°C en 10 min y se mantiene 75° C y 400 psi durante 1 hora al alimentar el propileno gaseoso en demanda. Después de 60 minutos, la reacción de polimerización se termina al ventilar el propileno no reactivo y enfriar a temperatura ambiente. El homopolímero de polipropileno se recupera y la productividad catalítica (polímero g/componente catalítico sólido g en 1 hora) se determina gravimétricamente. La tasa de flujo fundido y el índice de isotacticidad del polímero, con base en los solubles xileno, se determinan en el polvo de reactor seco.

20

[00154] Así, whereas there have been described what are presently believed to be las modalidades preferidas de la presente invención, aquellos expertos en la técnica reconocerán que otras y modalidades adicionales se pueden hacer sin apartarse del espíritu de la invención, y se entiende que incluyen todas tales modificaciones adicionales y cambios que vienen dentro del alcance verdadero de las reivindicaciones como se estableció aquí.

25

12/29/09

REIVINDICACIONES

REIVINDICAMOS:

- 5 1. Un método para producir un catalizador de polimerización, el método comprende:

(a) proporcionar un material de soporte catalizador que comprende un componente de magnesio unido o complejoado a un componente de óxido de metal, dicho componente de magnesio es un componente de magnesio (Y) en donde Y es un grupo alcóxido o grupo amido, o un componente de haluro de magnesio aducido por alcohol, dado que cuando el componente de magnesio es el componente de magnesio (Y) entonces cualquier componente de haluro magnesio se excluye del material de soporte catalizador, y cuando el componente de magnesio es el componente de haluro magnesio aducido por alcohol entonces un componente de magnesio (Y) y cualquier componente de organomagnesio se excluyen del material de soporte catalizador;

(b) hacer reaccionar el componente de magnesio con uno o más compuestos de haluro silano para proporcionar un material de soporte catalizador modificado al:

(i) hacer reaccionar el componente de magnesio (Y) con uno o más compuestos de haluro silano capaces de convertir el componente de magnesio (Y) a un componente de haluro magnesio y capaces de ser convertidos a uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano cuando Y es un grupo alcóxido o a uno o más compuestos donantes de electrón amidosilano cuando Y es un grupo amido, o

12/26

(ii) hacer reaccionar el componente de haluro magnesio aducido por alcohol con uno o más compuestos de haluro silano capaces de reaccionar con el alcohol aducido para formar uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano,

5

en donde dicho material de soporte catalizador modificado comprende dicho uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano o dicho uno o más compuestos donantes de electrón amidosilano y un componente de haluro magnesio unido o complejoado al componente de óxido de metal;

10

(c) combinar dicho material de soporte catalizador modificado de la etapa (b) con uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos para proporcionar un precursor de catalizador; y

15

(d) combinar dicho precursor de catalizador con uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos, que producen por lo tanto dicho catalizador de polimerización

20

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:



25

en donde R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representan H, o un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 50 átomos de carbono, en donde uno o más

128
127

grupos hidrocarburo no se derivan con heteroátomos, o opcionalmente, se derivan independientemente con uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de oxígeno, nitrógeno, o halógeno, y en donde opcionalmente, cuando dos o tres de R^1 , R^2 , y R^3 son dichos grupos hidrocarburo, dos a tres de dichos grupos hidrocarburo se conectan para formar un anillo que contiene silicio o sistema de anillo policíclico;

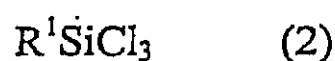
X representa un átomo de halógeno; y

m, n, y r representan independientemente 0 o 1.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde X representa un átomo de cloro.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R^1 , R^2 , y R^3 representan independientemente grupos hidrocarburo fusionados, cíclicos o policíclicos, de cadena recta o ramificada, saturados o no saturados que tienen 1 a 10 átomos de carbono, dichos grupos hidrocarburo no se derivan con heteroátomos.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:



en donde R^1 es según se define en la reivindicación 4.

129/10

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:

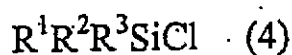


5

en donde R^1 y R^2 son según se define en la reivindicación 4.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el compuesto de haluro silano está de acuerdo con la fórmula:

10



en donde R^1 , R^2 , y R^3 son como se define en la reivindicación 4.

15 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más compuestos de haluro silano se seleccionan del grupo que consiste de difenildiclorosilano, dicitlohexildiclorosilano, y tetraclorurosilano.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de soporte catalizador comprende un componente de magnesio (Y) unido o complejoado a un
20 componente de óxido de metal.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el componente de magnesio (Y) es un componente magnesio (alcóxido) de acuerdo con la fórmula -
25 $Mg(OR^a)$ en donde R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10

átomos de carbono, dicho componente magnesio (alcóxido) se hace reaccionar con uno o más compuestos de haluro silano para proporcionar uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano.

- 5 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano son de acuerdo con la fórmula:



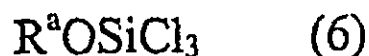
- 10 en donde R^4 , R^5 , y R^6 cada uno independientemente representan H, haluro, o un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 50 átomos de carbono, en donde uno o más grupos hidrocarburo no se derivan con heteroátomos, o opcionalmente, se derivan independientemente con uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de
- 15 oxígeno, nitrógeno, o halógeno, y en donde opcionalmente, cuando dos a tres de R^4 , R^5 , y R^6 son dichos grupos hidrocarburo, dos a tres de dichos grupos hidrocarburo se conectan para formar un anillo que contiene silicio o sistema de anillo policíclico;

- 20 R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; y

s, t, y u representan independientemente 0 o 1.

- 25 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el compuesto donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:

13/13



en donde R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de
5 cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de
carbono.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el compuesto
donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:

10



en donde R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de
cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de
15 carbono.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el compuesto
donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:

20



en donde R^a , R^4 y R^5 cada uno independientemente representa un grupo
hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada,
saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

25

132/131

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de soporte catalizador comprende un componente de haluro de magnesio aducido por alcohol unido o complejoado a un componente de óxido de metal.

- 5 16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el componente de haluro magnesio aducido por alcohol está de acuerdo con la fórmula $MgX_2 \cdot xR_aOH$ en donde X representa un átomo de halógeno, R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, y x tiene un valor
10 mayor adecuado mayor de cero.

17. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el haluro es cloruro y x tiene un valor mínimo de aproximadamente 1 y un valor máximo de aproximadamente 3.

15

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho componente de haluro magnesio aducido con alcohol reacciona con uno o más compuestos de haluro silano capaces de hacer reaccionar con el alcohol aducido para formar uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano mediante la reacción de
20 eliminación de un ácido, dicho uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano de acuerdo con la fórmula:



- 25 en donde R^4 , R^5 , y R^6 cada uno independientemente representan H, haluro, o un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 50 átomos de carbono, en donde uno o más

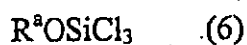
(33)
132

grupos hidrocarburo no se derivan con heteroátomos, o opcionalmente, se derivan independientemente con uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de oxígeno, nitrógeno, o halógeno, y en donde opcionalmente, cuando dos a tres de R^4 , R^5 , y R^6 son dichos grupos hidrocarburo, dos o tres dichos grupos hidrocarburo se conectan para formar un anillo que contiene silicio o el sistema de anillo policíclico;

R^a ; representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; y

s, t, y u representan independientemente 0 o 1.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el compuesto donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:



en donde R^a un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

20. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el compuesto donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:



139
133

en donde R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

- 5 21. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el compuesto donante de electrón alcoxisilano está de acuerdo con la fórmula:



- 10 en donde R^a , R^4 y R^5 cada uno independientemente representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

22. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho material de
15 soporte de óxido de metal comprende un material de óxido de silicio.

23. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente generar dicho material de soporte catalizador por un método que comprende hacer reaccionar un material de soporte de óxido de metal cubierto de organomagnesio, dicho material de soporte de óxido de metal cubierto de organomagnesio
20 comprende un componente de organomagnesio de la fórmula magnesio $(R^b)_v$ unido o complejoado a un componente de óxido de metal, con un compuesto de alcohol de la fórmula R^a-OH o un compuesto amina de la fórmula R^cR^dNH , en donde R^a y R^b cada uno independientemente representa un grupo hidrocarburo
25 fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; R^c y R^d cada uno independientemente representa H o un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o

130134

policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, y en donde opcionalmente, R^c y R^d se conectan para formar un grupo de anillo nitrógeno; y v es 1 o 2.

- 5 24. Un método de acuerdo con la reivindicación 23 que comprende adicionalmente generar dicho material de soporte de óxido de metal cubierto con organomagnesio al combinar un material de soporte de óxido de metal con uno o más compuestos organomagnesio bajo condiciones adecuadas para la unión o complejación del uno o más compuestos organomagnesio con el material de soporte de óxido de metal.

10

25. Un método de acuerdo con la reivindicación 24, en donde dicho compuesto organomagnesio está de acuerdo con la fórmula $Mg(R^b)_2$, en donde cada R^b representa independientemente a un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

15

26. Un método de acuerdo con la reivindicación 15 que comprende adicionalmente generar dicho material de soporte catalizador por un método que comprende complejar un material de soporte de óxido de metal haluro magnesio con un compuesto de alcohol de la fórmula R^a-OH en donde R^a representa un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, en donde dicho material de soporte de óxido de metal haluro magnesio comprende un componente de haluro magnesio unido o complejado a un componente de óxido de metal.

20
25

136909

27. Un método de acuerdo con la reivindicación 26 que comprende adicionalmente generar dicho material de soporte de óxido de metal haluro magnesio a dicho compuesto organomagnesio al hacer reaccionar un material de soporte de óxido de metal cubierto con organomagnesio, dicho material de soporte de óxido de metal cubierto con organomagnesio comprende un componente organomagnesio de la fórmula magnesio $(R^b)_v$ unido o complejoado a un componente de óxido de metal, con un agente de halogenación adecuado capaz de convertir dicho componente organomagnesio a un componente de haluro magnesio, en donde R^b representa independientemente un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono y v es 1 o 2.

28. Un método de acuerdo con la reivindicación 27, en donde el agente de halogenación tiene la fórmula HX o X_2 en donde H es un átomo de hidrógeno y X es un átomo de halógeno.

29. Un método de acuerdo con la reivindicación 28, en donde X representa un átomo de cloro.

30. Un método de acuerdo con la reivindicación 27 que comprende adicionalmente generar dicho material de soporte de óxido de metal cubierto con organomagnesio al combinar un material de soporte de óxido de metal con un compuesto organomagnesio, dicho compuesto organomagnesio se une o compleja con el material de soporte de óxido de metal.

31. Un método de acuerdo con la reivindicación 30, en donde dicho compuesto organomagnesio está de acuerdo con la fórmula $Mg(R^b)_2$, en donde cada R^b

137
136

representa independientemente un grupo hidrocarburo fusionado, cíclico o policíclico, de cadena recta o ramificada, saturado o no saturado que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

5 32. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos se seleccionan del grupo que consiste de compuestos titanio y vanadio catalíticamente activos.

10 33. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos son uno o más compuestos de aluminio catalíticamente activos.

34. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde por lo menos alguna porción del método se conduce en un disolvente hidrocarburo.

15

35. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente tratar el catalizador de polimerización con un compuesto donante de electrón externo.

20 36. Un método de acuerdo con la reivindicación 35, en donde el donante de electrón externo se selecciona del grupo que consiste de ácidos carboxílicos monofuncionales y polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, organofosfinas, y siloxanos.

25 37. Un método para polimerizar una o más olefinas, el método comprende:

(38)
13x

a) proporcionar un catalizador de polimerización producido de acuerdo con un método que comprende:

(I) proporcionar un material de soporte catalizador que comprende un componente
5 de magnesio unido o complejo a un componente de óxido de metal, dicho
componente magnesio es un componente de magnesio (Y) en donde Y es un
grupo alcóxido o grupo amido, o un componente de haluro de magnesio aducido
por alcohol, dado que cuando el componente de magnesio es el componente de
magnesio (Y) luego cualquier componente de haluro magnesio se excluye del
10 material de soporte catalizador, y cuando el componente de magnesio es el
componente de haluro magnesio aducido por alcohol luego un componente de
magnesio (Y) y cualquier componente de organomagnesio se excluyen del
material de soporte catalizador;

15 (II) hacer reaccionar el componente de magnesio con uno o más compuestos
haluro silano para proporcionar un material de soporte catalizador modificado por:

(i) hacer reaccionar el componente de magnesio (Y) con uno o más
compuestos de haluro silano capaces de convertir el componente de
20 magnesio (Y) a un componente de haluro magnesio y capaz de ser
convertidos a uno o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano
cuando Y es un grupo alcóxido o a uno o más compuestos donantes de
electrón amidosilano cuando Y es un grupo amido, o

25 (ii) hacer reaccionar el componente de haluro magnesio aducido por alcohol
con uno o más compuestos de haluro silano capaces de hacer reaccionar con

el alcohol aducido para formar uno o más compuestos donantes de electrón
alcoxisilano,

en donde dicho material de soporte catalizador modificado comprende dichos uno
5 o más compuestos donantes de electrón alcoxisilano o dichos uno o más
compuestos donantes de electrón amidosilano y un componente de haluro
magnesio unido o complejado al componente de óxido de metal; y

(III) combinar el material de soporte catalizador modificado de la etapa (b) con uno
10 o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos para
proporcionar un precursor de catalizador; y

(IV) combinar el precursor catalizador con uno o más compuestos de metal de
grupo principal catalíticamente activos, que producen por lo tanto dicho catalizador
15 de polimerización; y

b) poner en contacto la una o más olefinas con dicho catalizador de polimerización
bajo condiciones de reacción de polimerización, que producen por lo tanto un
producto de polimerización de una o más olefinas.

20

38. Un método de acuerdo con la reivindicación 37, en donde la una o más
olefinas incluyen propeno.

39. Un método para producir un catalizador de polimerización, el método
25 comprende:

140
139

(a) proporcionar un material de soporte catalizador comprende un componente magnesio (alcóxido) unido o complejoado a un componente de óxido de metal, en donde dicho material de soporte catalizador excluye un componente de haluro magnesio;

5

(b) hacer reaccionar el componente magnesio (alcóxido) con uno o más compuestos de haluro silano para proporcionar un soporte catalizador modificado que comprende uno o más compuestos donantes de electrón alcóxido silano y un componente de haluro magnesio unido o complejoado al componente de óxido de metal, en donde dichos compuestos de haluro silano son capaces de convertir el componente magnesio (alcóxido) a un componente de haluro magnesio y capaces de ser convertidos a uno o más compuestos donantes de electrón alcóxido silano mediante reacción con el componente magnesio (alcóxido);

10 (c) combinar dicho material de soporte catalizador modificado con uno o más compuestos de metal de transición catalíticamente activos para proporcionar un precursor de catalizador; y

15 (d) combinar dicho precursor catalizador con uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos, que producen por lo tanto dicho catalizador de polimerización.

20 40. Un método para producir un catalizador de polimerización, el método comprende:

25

(a) proporcionar un material de soporte catalizador que comprende un componente de haluro de magnesio aducido por alcohol unido o complejoado a un

14/40

componente de óxido de metal, en donde dicho material de soporte catalizador excluye un componente magnesio (alcóxido) y cualquier componente de organomagnesio;

- 5 (b) hacer reaccionar el componente de haluro magnesio aducido por alcohol con uno o más compuestos de haluro silano para proporcionar un soporte catalizador modificado que comprende uno o más compuestos donantes de electrón alcóxido silano y un componente de haluro magnesio unido o complejoado al
- 10 capaces de hacer reaccionar con el alcohol aducido para formar uno o más compuestos donantes de electrón alcóxido silano mediante una ruta de eliminación ácida;

- (c) combinar dicho material de soporte catalizador modificado con uno o más
- 15 compuestos de metal de transición catalíticamente activos para proporcionar un precursor catalizador; y

- d) combinar dicho precursor catalizador con uno o más compuestos de metal de grupo principal catalíticamente activos, que producen por lo tanto dicho catalizador
- 20 de polimerización.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/005744A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/00 C08F4/656

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)
C08F

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 052 266 A (BP CHEMICALS SNC [FR]) 15 November 2000 (2000-11-15) example 2	1-3, 8-13, 22-25, 32-34, 37, 39
X	EP 0 206 172 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO [JP]) 30 December 1986 (1986-12-30) examples 25-29; table 1 ----- -/--	1-4, 6, 8-14, 22, 23, 32-37, 39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is 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

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 August 2007

Date of mailing of the International search report

09/01/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, Julian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/005744

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/127349 A1 (GAO KEJING [CN] ET AL) 1 July 2004 (2004-07-01) example 1	1-3, 8-13,22, 23, 32-34, 37,39
X	US 5 001 099 A (SHELLY JAVAN [US]) 19 March 1991 (1991-03-19) example 15	1-3, 8-13,22, 23, 32-34, 37,39
X	US 5 064 798 A (CHANG MAIN [US]) 12 November 1991 (1991-11-12) example 20	1-3, 8-13,22, 23, 32-34, 37,39
X	US 4 981 826 A (SPECIA ANTHONY N [US]) 1 January 1991 (1991-01-01) examples 1-20	1-3, 8-13,22, 23, 32-34, 37,39
X	US 4 634 746 A (ETHERTON BRADLEY P [US] ET AL) 6 January 1987 (1987-01-06) examples 17,18,2	1-4,6, 8-13,22, 23, 32-37,39
X	EP 0 193 281 A2 (TOA NENRYO KOGYO KK [JP]) 3 September 1986 (1986-09-03) example 1	1-3, 8-13,22, 23, 32-34, 37-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/005744

145
144

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 14, 22 - 25, 32 - 39 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

146/45

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-14,22-25,32-39 (in part)

The subject matter of claims 1-14,22-25,32-39 (in part where applicable) where Y = alkoxide group.

2. claims: 1-14,22-25,32-38 (in part)

The subject matter of claims 1-14,22-25,32-38 (in part where applicable), where Y = amido group.

3. claims: 1-38,40 (in part)

The subject matter of claims 1-38,40 (in part where applicable), where an alcohol-adduct magnesium halide is employed.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/005744

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1052266	A	15-11-2000	NONE	
EP 0206172	A1	30-12-1986	DE 3680394 D1 FI 862585 A	29-08-1991 18-12-1986
US 2004127349	A1	01-07-2004	CN 1490343 A FI 20031511 A	21-04-2004 17-04-2004
US 5001099	A	19-03-1991	DE 69018005 D1 DE 69018005 T2 EP 0424919 A2 JP 3153710 A	27-04-1995 20-07-1995 02-05-1991 01-07-1991
US 5064798	A	12-11-1991	NONE	
US 4981826	A	01-01-1991	AU 6647890 A WO 9107444 A1	13-06-1991 30-05-1991
US 4634746	A	06-01-1987	NONE	
EP 0193281	A2	03-09-1986	AU 5276286 A CA 1262717 A1 DE 3670295 D1 JP 1973614 C JP 7002776 B JP 61174205 A	31-07-1986 07-11-1989 17-05-1990 27-09-1995 18-01-1995 05-08-1986

14/146

147

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 71,359
FECHA : SEPTIEMBRE 8 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-095709- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 16:46:48 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 149

***** C O N S

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	7438804	08/09/2008	41,250,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 501,000.00
TOTAL :			\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

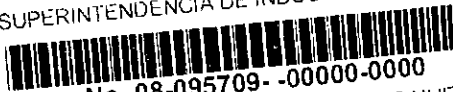
RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

0010:14438-841-003-3

150
140

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-095709- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 16:46:46
Tra: 11 PATENTEYII
Act: 411 PRESENTACION

Dep: 2020 NUECREACION
Eve: 378 FASENACIONAL
Folios: 149

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [+]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [-]
- Descripción de la invención []
- Dibujos de ser estos pertinentes [+]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Sandra Rodríguez
Firma Responsable

Fecha SEP 10 2008

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

15/49

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, CV

REFERENCIA	Radicación No.	8 95709
	Solicitud internacional	PCT/US2007/005744
	Fecha inicio fase nacional	10/10/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 13730

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

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

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

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

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 31 OCT. 2008
jfernand