



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 531 403

61 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/649 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.12.2009 E 09843481 (4) 7 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.11.2014 EP 2419210
- (54) Título: Compuestos de organosilicio cíclicos como donantes de electrones para catalizadores de poliolefina
- (30) Prioridad:

13.04.2009 US 422741

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.03.2015

(73) Titular/es:

FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A. (100.0%)
9 Peach Tree Hill Road
Livingston, NJ 07039, US

(72) Inventor/es:

FANG, YIQUN y LU, HONGLAN

(74) Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

## **DESCRIPCIÓN**

Compuestos de organosilicio cíclicos como donantes de electrones para catalizadores de poliolefina

## 5 **ANTECEDENTES**

15

20

25

30

35

40

45

60

65

## Campo de la invención

La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que pueden emplearse como donante de electrones para sistemas de catalizadores de polimerización, a sistemas de catalizadores de polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas de catalizadores de polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tienen una distribución de peso molecular ancha, que emplean los sistemas de catalizadores de polimerización.

#### Descripción de la técnica relacionada

Los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta para la polimerización de poliolefinas son muy conocidos en la técnica. Comúnmente, estos sistemas están compuestos de un componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido y un componente de co-catalizador, normalmente un compuesto de organoaluminio. Para aumentar la actividad y estereoespecificidad del sistema de catalizadores para la polimerización de α-olefinas, se han usado ampliamente compuestos donantes de electrones (1) como donante de electrones interno en el componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido y/o (2) como donante de electrones externo que va a usarse conjuntamente con el componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido y el componente de co-catalizador. Los compuestos de organosilicio se usan comúnmente como donantes de electrones externos.

Los compuestos de donantes de electrones internos comunes, incorporados en el componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido durante la preparación de tal componente, incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Ejemplos de tales compuestos donantes de electrones internos y su uso como componente del sistema de catalizadores se describen en las patentes de EE.UU. nºs 4.107.414; 4.186.107; 4.226.963; 4.347.160; 4.382.019; 4.435.550; 4.465.782; 4.522.930; 4.530.912; 4.532.313; 4.560.671; 4.657.882; 5.208.302; 5.902.765; 5.948.872; 6.121.483; y 6.770.586.

En la utilización de catalizadores tipo Ziegler-Natta para las polimerizaciones que implican propileno u otras olefinas para las que la isotacticidad es una posibilidad, puede desearse utilizar un donante de electrones externo, que puede estar o puede no estar además del uso de un donante de electrones interno. Se conoce en la técnica que los donantes de electrones externos actúan de agentes de control estereoselectivos para mejorar la isotacticidad, es decir, estereoregularidad de los productos poliméricos resultantes, envenenando o convirtiendo selectivamente el sitio activo de no estereoregularidad presente sobre la superficie de un catalizador sólido. Por tanto, es muy sabido que la actividad de polimerización, además de la estereoregularidad y el peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero resultante, dependen de la estructura molecular del donante de electrones externo empleado. Por tanto, con el fin de mejorar el procedimiento de polimerización y las propiedades del polímero resultante, hubo un esfuerzo y deseo por desarrollar diversos donantes de electrones externos, particularmente diversos compuestos de organosilano. Ejemplos de tales donantes de electrones externos conocidos en la técnica son compuestos de organosilicio que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR<sub>2</sub>, que tienen silicio como átomo central, en las que R es comúnmente un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Tales compuestos se describen en las patentes de EE.UU. nº 4.472.524; 4.473.660; 4.560.671; 4.581.342; 4.657.882; 5.106.807; 5.407.883; 5.684.173; 6.228.961; 6.362.124; 6.552.136; 6.689.849; 7.009.015; y 7.244.794.

El documento WO03014167 usa compuestos de organosilicio cíclicos que contienen heteroátomo como donante de electrones externo en un sistema de catalizadores para preparar polipropileno con mayor velocidad de flujo del fundido (MFR). El silicio está incorporado en un sistema de anillos, en el que solo está presente un heteroátomo. Se establece que el polímero de propileno preparado usando organosilano G con pureza del 96 % como donante de electrones externo tiene una distribución de peso molecular estrecha. No se presentan datos de la distribución del peso molecular para los polímeros de propileno preparados usando otros organosilanos puros (pureza >95%) como donantes de electrones externos.

Para ciertas aplicaciones son deseables polímeros con una distribución de peso molecular más ancha. Tales polímeros tienen una menor viscosidad del fundido a altas tasas de cizallamiento. Muchos procedimientos de fabricación de polímeros que operan con altas tasas de cizallamiento, tales como moldeo por inyección, película orientada y fibras termoselladas, podrían beneficiarse de un producto de menor viscosidad mejorando las tasas de rendimiento y reduciendo los costes de energía. Productos con mayor rigidez, como se mide por el módulo de flexión, son importantes para productos moldeados por inyección, extruídos y de película, ya que las partes fabricadas pueden ser de menor espesor de manera que se necesite menos material para mantener las propiedades del producto. La distribución de peso molecular ancha es uno de los contribuyentes más importantes para conseguir alta rigidez de materiales poliméricos. Por

tanto, puede ser ventajoso confeccionar sistemas de catalizadores de polimerización para obtener polímeros con una distribución de peso molecular más ancha.

Se describen procedimientos en los documentos JP-A-63-245408, JP-A-2-232207 y JP-A-4-370103 para la preparación de polímeros con distribución de peso molecular ancha obtenidos polimerizando propileno en números plurales de recipientes de polimerización o por polimerizaciones de múltiples etapas. Sin embargo, las operaciones divulgadas son complicadas con baja eficiencia de producción, y la estructura del polímero y la calidad del producto son difíciles de controlar.

Ha habido esfuerzos continuos por confeccionar sistemas de catalizadores de polimerización para potenciar la procesabilidad / características de extrusión de resinas mediante el ensanchamiento de la distribución del peso molecular del polímero mediante la utilización de tipos particulares de sistemas de donantes de electrones externos. La patente de EE.UU. nº 6.376.628 enseña compuestos de bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y la patente de EE.UU. nº 6.800.703 enseña compuestos de viniltrimetoxisilano o diciclohexildimetoxisilano como donante de electrones externo para producir polipropileno con distribución de peso molecular ancha. La publicación de solicitud de patente de EE.UU. 20060252894 divulga usar sistemas de donantes mixtos que comprenden diferentes compuestos de silano para producir polipropileno con distribución de peso molecular ancha.

Existe una necesidad continua de desarrollar sistemas de catalizadores que puedan usarse para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, con distribución de peso molecular ancha. Además de la distribución de peso molecular ancha, los sistemas de catalizadores deseados también deben ofrecer buena actividad de polimerización y respuesta al hidrógeno. Además, los sistemas de catalizadores también deben ofrecer una ventana de operación estacionaria y amplia para controlar la isotacticidad de los polímeros resultantes basándose en el requisito de aplicación del usuario final.

### **RESUMEN DE LA INVENCIÓN**

5

25

30

40

45

50

La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que pueden emplearse como donante de electrones para sistemas de catalizadores de polimerización, a sistemas de catalizadores de polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas de catalizadores de polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tienen una distribución de peso molecular ancha que emplean los sistemas de catalizadores de polimerización.

Según diversos aspectos de la misma, la presente invención se refiere a un sistema de catalizadores para la polimerización o co-polimerización de alfa-olefina que comprende un componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido, un componente de co-catalizador y un componente de donante de electrones que comprende al menos un compuesto de organosilicio cíclico de fórmula:

$$[R_1-]_mQ_1$$
 $S_i$ 
 $Q_2[-R_2]_n$ 
 $OR_4$ 

en la que Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P, con la condición de que Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> no pueden ser ambos N o ser ambos O; en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo para Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>.

consiste en N, O, S, Si, B, P, con la condicion de que  $Q_1$  y  $Q_2$  no pueden ser ambos N o ser ambos O; en la que  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo para  $Q_1$  y  $Q_2$ , respectivamente; en la que m y n son independientemente 0 a 3; en la que  $R_3$  es un grupo alifático, alicíclico o aromático; en la que  $R_4$  es un grupo de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono; y en la que  $R_5$  es un grupo de puente con una longitud de cadena del esqueleto entre sus dos heteroátomos  $Q_1$  y  $Q_2$  siendo 1 a 8 átomos, en la que el esqueleto de dicho grupo de puente está seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos. La presente invención también se refiere a una composición que contiene un compuesto del compuesto de organosilicio cíclico de la fórmula anteriormente mencionada. Según diversos aspectos de la misma, la presente invención también se refiere a un procedimiento de polimerización de una alfa-olefina que comprende polimerizar la alfa-olefina en presencia del compuesto de organosilicio cíclico de la fórmula anteriormente mencionada.

Las características y ventajas de la presente invención serán rápidamente evidentes para aquellos expertos en la materia. Aunque pueden hacerse numerosos cambios por aquellos expertos en la materia, tales cambios están dentro del espíritu de la invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

60 La Figura 1 muestra el espectro de masas del producto obtenido según los procedimientos del Ejemplo 1A.

La Figura 2 muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del producto obtenido según los procedimientos del Ejemplo 1A.

La Figura 3 muestra los cromatógrafos de GPC de productos obtenidos según los procedimientos del Ejemplo 13 y del Ejemplo comparativo 1.

La Figura 4 muestra los cromatógrafos de GPC de productos obtenidos según los procedimientos del Ejemplo 25 y del Ejemplo comparativo 2.

La Figura 5 muestra el espectro de masas del producto obtenido según los procedimientos del Ejemplo 8.

La Figura 6 muestra el espectro de masas del producto obtenido según los procedimientos del Ejemplo 12.

#### **DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS**

5

10

25

40

45

50

55

La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que pueden emplearse como donante de electrones para sistemas de catalizadores de polimerización, a sistemas de catalizadores de polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas de catalizadores de polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tienen una distribución de peso molecular ancho que emplean los sistemas de catalizadores de polimerización.

Según diversas realizaciones, se divulga una clase de compuestos de organosilicio, que son útiles como donantes de electrones en sistemas de catalizadores de polimerización para la producción de poliolefinas, particularmente polipropileno. Estos compuestos de organosilicio pueden usarse o bien como un donante de electrones interno o bien un donante de electrones externo. Preferentemente, estos compuestos de organosilicio se usan como donante de electrones externo. Sistemas de catalizadores de polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos de la presente invención pueden tener un donante de electrones interno, un donante de electrones externo, o tanto un donante de electrones interno como un donante de electrones externo.

30 Los compuestos de organosilicio de la presente invención pueden usarse solos como un constituyente único en un componente de donante de electrones del sistema de catalizadores o pueden usarse en combinación con uno o varios de otros compuestos como componente de donante de electrones del sistema de catalizadores. Si se usa más de un compuesto como componente de donante de electrones, uno o más de los constituyentes pueden ser compuestos de organosilicio de la presente invención.
35

Los compuestos de organosilicio de la presente invención que pueden usarse como donantes de electrones en sistemas de catalizadores de polimerización se representan por la fórmula 1:

$$[R_1-]_mQ_1$$
  $Si$   $Q_2[-R_2]_n$   $OR_4$ 

Fórmula 1

 $Q_1$  y  $Q_2$  pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B y P, con la condición de que  $Q_1$  y  $Q_2$  no pueden ser ambos N o ser ambos O. En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho  $Q_1$  en la fórmula 1 está seleccionado de N, S y P. En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho  $Q_2$  en la fórmula 1 está seleccionado de O, S y P. Se espera que el uso de compuestos según la presente invención en un sistema de catalizadores de polimerización produzca polímeros que tienen distribución de peso molecular más ancha que los compuestos de donante de electrones del estado de la técnica.

 $R_1$  y  $R_2$  pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno sustituyentes basados en hidrocarburo para  $Q_1$  y  $Q_2$ , respectivamente. Los subíndices m y n son independientemente 0 a 3, que un experto habitual en la materia que tiene el beneficio de la presente divulgación reconocerá que dependen del estado de valencias de  $Q_1$  y  $Q_2$ . La longitud y estructura de  $Q_1$  y  $Q_2$  no están generalmente limitadas. En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho  $Q_2$  es un grupo pequeño tal como hidrógeno, metilo o etilo.

R<sub>3</sub> es un grupo alifático, alicíclico o aromático, que puede tener uno o más sustituyentes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificados, saturados o insaturados.

R<sub>4</sub> es un grupo de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono. En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho R<sub>4</sub> es un grupo metilo o etilo.

60 R<sub>5</sub> es un grupo de puente con una longitud de cadena del esqueleto entre los dos heteroátomos Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> siendo 1 a 8

átomos. "Longitud de cadena del esqueleto" en este contexto se refiere a los átomos que están en el enlace directo entre los dos heteroátomos Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>. Por ejemplo, si -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- es el grupo de puente, entonces la longitud de cadena del esqueleto asociada es uno y dos átomos, respectivamente, con referencia a los átomos de carbono que proporcionan el enlace directo entre los dos heteroátomos. Similarmente, si el grupo de puente tiene la iso-estructura, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>, entonces la longitud de cadena del esqueleto asociada también es dos átomos.

El esqueleto del grupo de puente está seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Preferentemente, el esqueleto del grupo de puente está seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, con o sin insaturación. El grupo de puente puede tener uno o más sustituyentes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> (o cadenas laterales) que sobresalen de la cadena del esqueleto. Los sustituyentes pueden ser ramificados o lineales y pueden estar saturados o insaturados. Similarmente, los sustituyentes pueden comprender radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

Uno o más del átomo de carbono y/o átomo de hidrógeno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y grupo de puente R<sub>5</sub>, que incluyen cualquier sustituyente de los mismos, puede sustituirse con un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P, y átomos de halógeno. En diversas realizaciones en las que tal sustitución de heteroátomos se produce en R<sub>3</sub>, la sustitución de heteroátomos está preferentemente en el átomo de carbono que se habría unido al átomo de Si central.

En diversas realizaciones de la presente invención, dos o más de dichos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y el grupo de puente R<sub>5</sub> pueden unirse para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.

En realizaciones preferidas de la presente invención,  $R_5$  en la fórmula 1 es un grupo de puente con longitud de cadena entre dos heteroátomos  $Q_1$  y  $Q_2$  que tiene de 2 a 4 átomos.

25 En realizaciones preferidas de la invención, dicho R<sub>4</sub> en la fórmula 1 es metilo o etilo.

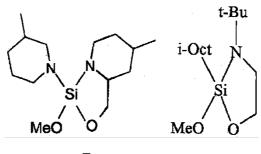
Ejemplos de compuestos de organosilicio de estructura de anillo adecuados de fórmula 1 incluyen, pero no están limitados a:

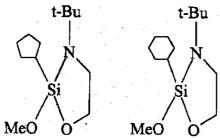
30

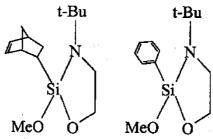
5

10

20



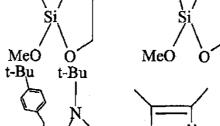


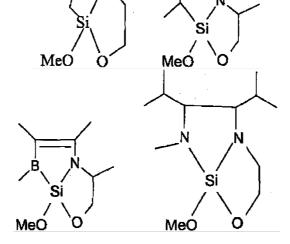


MeO O MeO O

t-Bu

t-Bu





# ES 2 531 403 T3

Los compuestos de organosilicio de la presente invención pueden usarse como un componente en sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta. Excepto por la inclusión de los compuestos de organosilicio de la presente invención, los sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta, y los procedimientos de preparación de tales sistemas de catalizadores, que pueden emplearse según las diversas realizaciones de la presente invención, no están generalmente limitados. Sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta típicos y aceptables que pueden usarse según la presente invención comprenden (a) un componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido y (b) un componente de co-catalizador. Según las diversas realizaciones de la presente invención, al menos un compuesto de organosilicio según la presente invención se usa como donante de electrones en el sistema de catalizadores tipo Ziegler-Natta. Como se ha divulgado previamente en el presente documento, estos compuestos de organosilicio pueden usarse o bien como un donante de electrones interno o bien como un donante de electrones externo. Preferentemente, estos compuestos de organosilicio se usan como (c) un donante de electrones externo.

El componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido preferido (a) incluye componentes de catalizador sólido que comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de Ti-halógeno y un compuesto donante de electrones interno soportado sobre un soporte de dihaluro de magnesio anhidro. Tal componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido preferido (a) incluye componentes de catalizador sólido que comprenden un tetrahaluro de titanio. Un tetrahaluro de titanio preferido es TiCl<sub>4</sub>. También pueden usarse haluros de alcoxi.

Compuestos de donantes de electrones internos aceptables para la preparación del componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido (a) no están generalmente limitados e incluyen, pero no se limitan a, ésteres de alquilo, arilo y cicloalquilo de ácidos aromáticos, en particular los ésteres de alquilo de ácido benzoico y ácido ftálico y sus derivados. Ejemplos de tales compuestos incluyen benzoato de etilo, benzoato de n-butilo, p-toluato de metilo, p-metoxibenzoato de metilo y ftalato de diisobutilo. También pueden usarse otros donantes de electrones internos comunes, que incluyen éteres de alquilo o alquil-arilo, cetonas, mono- o poliaminas, aldehídos y compuestos de P, tales como fosfinas y fosforamidas. Finalmente, los compuestos de organosilicio de la presente invención también pueden emplearse como donante electrónico interno.

Los dihaluros de magnesio anhidros aceptables que forman el soporte del componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido (a) son los dihaluros de magnesio en forma activa que son muy conocidos en la técnica. Tales dihaluros de magnesio pueden estar preactivados, pueden activarse *in situ* durante la titanación, pueden formarse *in situ* a partir del compuesto de magnesio, que puede formar el dihaluro de magnesio cuando se trata con un compuesto de metal de transición que contiene halógeno adecuado, y a continuación se activa. Los dihaluros de magnesio preferidos son dicloruro de magnesio y dibromuro de magnesio. El contenido de agua de los dihaluros es generalmente inferior al 1% en peso.

El componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido (a) puede prepararse por diversos procedimientos. Un procedimiento tal consiste en co-moler el dihaluro de magnesio y el compuesto donante de electrones interno hasta que el producto muestre un área superficial superior a 20 m²/g y después hacer reaccionar el producto molido con el compuesto de Ti. Otros procedimientos de preparación del componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido (a) se divulgan en las patentes de EE.UU. nºs 4.220.554; 4.294.721; 4.315.835; 4.330.649; 4.439.540; 4.816.433; y 4.978.648. Estos procedimientos se incorporan en el presente documento por referencia.

En un componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido típico (a), la relación molar entre el dihaluro de magnesio y el compuesto de titanio halogenado está entre 1 y 500 y la relación molar entre dicho compuesto de titanio halogenado y el donante de electrones interno está entre 0,1 y 50.

Los componentes de co-catalizador preferidos (b) incluyen compuestos de alquilo de aluminio. Los compuestos de alquilo de aluminio aceptables incluyen trialquilos de aluminio, tales como trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio y triisopropilo de aluminio. Otros compuestos de alquilo de aluminio aceptables incluyen hidruros de dialquil-aluminio, tales como hidruros de dietil-aluminio. Otro componente de co-catalizador aceptable (b) incluye compuestos que contienen dos o más átomos de aluminio ligados entre sí mediante heteroátomos, tales como:

 $(C_2H_5)_2AI-O-AI(C_2H_5)_2$   $(C_2H_5)_2AI-N(C_6H_5)-AI(C_2H_5)_2;$  $(C_2H_5)_2AI-O-SO_2-O-AI(C_2H_5)_2.$ 

5

10

40

45

50

55

60

65

У

Los procedimientos de polimerización de olefinas que pueden usarse según la presente invención no están generalmente limitados. Por ejemplo, los componentes de catalizador (a), (b) y (c), cuando se emplean, pueden añadirse al reactor de polimerización simultánea o secuencialmente. Se prefiere mezclar los componentes (b) y (c) primero y a continuación poner en contacto la mezcla resultante con el componente (a) antes de la polimerización.

El monómero de olefina puede añadirse antes de, con, o después de la adición del sistema de catalizadores tipo Ziegler-Natta al reactor de polimerización. Se prefiere añadir el monómero de olefina después de la adición del sistema de catalizadores tipo Ziegler-Natta. El peso molecular de los polímeros puede controlarse de una manera conocida, preferentemente usando hidrógeno. Con los catalizadores producidos según la presente invención, el peso molecular puede controlarse adecuadamente con hidrógeno cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 105 °C. Este control de peso molecular puede evidenciarse por un cambio positivo medible de la velocidad de flujo del fundido.

Las reacciones de polimerización pueden llevarse a cabo en procedimientos de suspensión, fase líquida o gaseosa, o en una combinación de procedimientos de fase líquida y gaseosa usando reactores separados, pudiendo hacerse todos discontinua o continuamente. La poliolefina puede obtenerse directamente del procedimiento en fase gaseosa, u obtenerse por aislamiento y recuperación del disolvente del procedimiento de suspensión, según procedimientos convencionalmente conocidos.

No hay restricciones particulares a las condiciones de polimerización para la producción de poliolefinas mediante el procedimiento de la invención, tales como la temperatura de polimerización, tiempo de polimerización, presión de la polimerización, concentración de monómero, etc. La temperatura de polimerización es generalmente de 40 a 90°C y la presión de polimerización es generalmente 1 atmósfera o superior.

Los sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta de la presente invención pueden ponerse previamente en contacto con pequeñas cantidades de monómero de olefina, muy conocidas en la técnica como la prepolimerización, en un disolvente de hidrocarburo a una temperatura de 60°C o menor durante un tiempo suficiente para producir una cantidad de polímero de 0,5 a 3 veces el peso del catalizador. Si tal prepolimerización se hace en monómero líquido o gaseoso, la cantidad de polímero resultante es generalmente hasta 1000 veces el peso del catalizador.

Los sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta de la presente invención son útiles en la polimerización de olefinas, que incluyen, pero no se limitan a, homopolimerización y copolimerización de alfa-olefinas. α-Olefinas adecuadas que pueden usarse en un procedimiento de polimerización según la presente invención incluyen olefinas de la fórmula general CH<sub>2</sub>=CHR, en la que R es H o alquilo C<sub>1-10</sub> lineal o ramificado, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilpent-1-eno y 1-octeno. Aunque los sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta de la presente invención pueden emplearse en procedimientos en los que se polimeriza etileno, es más deseable emplear los sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta de la presente invención en procedimientos en los que se polimerizan polipropileno u olefinas mayores. Se prefieren procedimientos que implican la homopolimerización o la copolimerización de propileno.

Para facilitar un mejor entendimiento de la presente invención, se facilitan los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de algunas realizaciones. De ninguna forma debe leerse que los siguientes ejemplos se limiten, o definan, el alcance completo de la invención.

## **EJEMPLOS**

5

40 Se midieron los componentes de catalizador y las propiedades de polímeros en los ejemplos según los siguientes procedimientos:

Se usaron RMN <sup>1</sup>H y CG/EM para caracterizar los compuestos de organosilano.

Los análisis de los compuestos de organosilicio se llevaron a cabo por CG/EM (cromatografía de gases con espectrometría de masas) con el software Chemstation G1701BA versión B.01.00 para la manipulación de datos.

Los instrumentos usados en los análisis se enumeran del siguiente modo:

50 Cromatografía de gases: Agilent 5890 Series II Plus Inyector: Autoinyector Agilent 7673

Detector de espectros de masas: Agilent 5989B

La columna fue una Phenomenex ZB-5ms 5% de polisilarileno y 95% de polidimetilsiloxano con dimensiones de 30 metros de longitud, 0,25 mm de DI y 1,00 micrómetro de espesor de película. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura de entrada al CG 250°C; programa de temperatura del horno fijado a 50°C inicialmente, a 130°C a 35°C por minuto, y a 320°C a 12°C por minuto y mantenido durante 6 minutos; velocidad de flujo de la columna de 1,0 ml/min; una velocidad de flujo de fraccionamiento de 1:75; volumen de inyección de 1,0 microlitro; e intervalo de barrido de espectros de masas 50 a 650 uma. Los espectros de masas se obtuvieron del modo TIC (cromatograma de ión total) después de la separación por CG.

Se usaron los siguientes procedimientos analíticos para caracterizar el polímero.

Insolubles en heptano (IH): Los residuos de PP después de extraerse con heptano hirviendo durante 6 horas.

65

55

Velocidad de flujo del fundido: ASTM D-1238, determinada a 230°C, bajo la carga de 2,16 kg.

Tm: ASTM D-3417, determinada por DSC (fabricante: TA Instrument, Inc.; modelo: DSC Q1000).

Peso molecular (Mn y Mw): El peso molecular promedio en peso (Mw), peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de los polímeros se obtuvieron por cromatografía de permeación en gel en el sistema Waters 2000GPCV usando columnas Polymer Labs PLgel 10 um MIXED-B LS 300 x 7,5 mm y 1,2,4,4-triclorobenceno (TCB) como fase móvil. La fase móvil se fijó a 0,9 ml/min, y la temperatura se fijó a 145°C. Las muestras de polímero se calientan a 150 °C durante dos horas. El volumen de inyección fue 200 microlitros. Se usó calibración estándar externa de patrones de poliestireno para calcular el peso molecular.

Los especímenes para las siguientes pruebas se moldearon por inyección según las condiciones especificadas en ASTM D-4101.

Módulo de flexión (1,3 mm/min), 1 % de secante: ASTM D-790.

Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (50 mm/min): ASTM D-638.

Alargamiento en el punto de fluencia (50 mm/min): ASTM D-638

Resistencia al impacto IZOD con probeta entallada a 73°F: ASTM D-256.

HDT a 66 psi: ASTM D-648.

20 Dureza Rockwell: ASTM D-785

A menos que se indique lo contrario, todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte.

PREPARACIÓN DE COMPUESTO DE ORGANOSILICIO

25

30

35

40

## Ejemplo 1A

Este ejemplo ilustra un compuesto de organosilicio según la presente invención y un procedimiento de preparación del mismo.

(a) Preparación de 3-terc-butil-2 cloro-2-isobutil-[1,3,2]oxazasilolidina.

Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,125 moles, 99%, de Aldrich) en THF (100 ml, anhidro, de Aldrich) en un matraz de 250 ml con un baño de hielo-agua, y mientras se agitaba se añadió gota a gota n-butil-litio (100 ml de una disolución 2,5 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de 40 minutos. Entonces, se retiró el baño de hielo-agua y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución transparente amarilla pálida.

Mientras se agitaba, la disolución obtenida se añadió gota a gota a un matraz de 500 ml que contenía 0,125 moles de isobutiltriclorosilano (de Gelest) y 250 ml de heptano enfriado por un baño de hielo-agua. La mezcla de reacción resultante se agitó durante 30 minutos y después se retiró el baño de hielo-agua y la reacción continuó a temperatura ambiente durante 4 horas. Se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se mantuvo todavía durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar los constituyentes del disolvente, tales como THF, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro.

45

50

55

(b) Preparación de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina

Se añadieron ordenadamente 0,05 moles de metóxido de litio, 300 ml de THF y 0,05 moles del producto anteriormente obtenido a un matraz de 500 ml. Se inició la agitación y la temperatura de reacción se llevó a 65 °C con un baño de aceite durante un periodo de 30 minutos. La reacción se llevó a cabo a 65 °C durante 8 horas. Después, se eliminó el THF a 25 °C a presión reducida, y a continuación se añadieron 250 ml de heptano al matraz de 500 ml. Se detuvo la agitación y el recipiente se mantuvo todavía durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar el heptano, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro, que tuvo una pureza por CG del 97 %. El producto objetivo se identificó por cromatografía de gases-masas, cuyo espectro de masas se muestra en la FIG. 1, y la RMN se muestra en la FIG. 2.

# Ejemplo 1B

60 Este ejemplo ilustra otro procedimiento de preparación de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina.

Preparación de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina.

Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,08 moles, 99 %, de Aldrich) en THF (100 ml, anhidro, de Aldrich) en un matraz de 250 ml con un baño de hielo-agua, y mientras se agitaba se añadió gota a gota n-butil-litio (100 ml de una disolución 1,6 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. A continuación se retiró el baño de hielo-

agua y se mantuvo la agitación de la mezcla de reacción durante 20 minutos a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción anteriormente preparada se añadió a un matraz de 500 ml que contenía una mezcla con agitación de 14,3 g de isobutiltrimetoxisilano (de Gelest), 120 ml de heptano y 120 ml de THF durante un periodo de 15 minutos a temperatura ambiente. Después, la temperatura de reacción se aumentó a 60 °C con un baño de aceite. La reacción se llevó a cabo a 60 °C durante 5 horas con agitación. Se detuvo la agitación y la mezcla de reacción resultante se mantuvo todavía a temperatura ambiente durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar los disolventes, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro, que tuvo una pureza por CG del 97 %.

#### Ejemplos 2 a 8

5

10

El procedimiento y los componentes del Ejemplo 1A se repitieron, excepto que el isobutiltriclorosilano se sustituyó por los productos químicos (RSiCl<sub>3</sub>) mostrados en la Tabla 1.

-				
Ejemplo	RSiCl3	Producto final		
2	Isooctiltriclorosilano	3-terc-Butil-2-metoxi-2-(2,4,4-trimetil-pentil)-[1,3,2]oxazasilolidina		
3	t-Butiltriclorosilano	2,3-Di-terc-butil-2-metoxil-[1,3,2]oxazasilolidina		
4	Ciclopentiltriclorosilano	3-terc-Butil-2-ciclopentil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina		
5	Ciclohexiltriclorosilano	3-terc-Butil-2-ciclohexil-2-metoxi [1,3,2]oxazasilolidina		
6	5-(Bicicloheptenil)triclorosilano	2-Biciclo[2.2.1]hept-5-en-2-il-3-terc-butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina		
7	Feniltriclorosilano	3-terc-Butil-2-metoxi-2-fenil-[1,3,2]oxazasilolidina		

Tabla 1

#### 20 Ejemplo 8

Preparación de 1-trimetoxisilil-2-metil-piperidina

Se añadieron 0,25 moles de 2-metilpiperidina y 80 ml de THF a un matraz de 250 ml. El matraz se puso en un baño de hielo-agua. Después, mientras se agitaba, se añadieron gota a gota 100 ml de disolución de butil-litio (2,5 M en hexanos) al matraz de 250 ml durante un periodo de 40 minutos. A continuación se retiró el baño de hielo-agua. Se mantuvo la agitación de la mezcla de reacción durante 1 hora a temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución transparente.

Se añadieron 0,25 moles de ortosilicato de tetrametilo y 250 ml de heptano a un matraz de 500 ml. El matraz se puso en un baño de hielo-agua. Después, mientras se agitaba, la disolución anteriormente obtenida en el matraz de 250 ml se añadió gota a gota al matraz de 500 ml durante un periodo de 60 minutos. A continuación se retiró el baño de hielo-agua. Se mantuvo la agitación de la mezcla de reacción durante 5 horas a temperatura ambiente. Se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se mantuvo todavía durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar los constituyentes del disolvente, tales como THF, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro.

b) Preparación de 1-(3-terc-butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-2-metilpiperidina

Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,08 mmoles, 99%, de Aldrich) en THF (100 ml, anhidro, de Aldrich) en un matraz de 250 ml con un baño de hielo-agua, y mientras se agitaba se añadió gota a gota n-butil-litio (100 ml de una disolución 1,6 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de 40 minutos. A continuación se retiró el baño de hielo-agua. Se mantuvo la agitación de la mezcla de reacción durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución transparente amarilla pálida.

Mientras se agitaba, durante un periodo de 60 minutos se añadió gota a gota la disolución obtenida a un matraz de 500 ml que contenía 0,08 moles del compuesto de silano preparado en a), 120 ml de THF y 120 ml de heptano enfriado por un baño de hielo-agua. Después, se retiró el baño de hielo-agua y la temperatura de reacción se aumentó a 70 °C. La reacción continuó a esta temperatura durante 5 horas. A continuación se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se mantuvo todavía durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar los constituyentes del disolvente tales como THF, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro, que tuvo una pureza por CG del 98 %. El producto objetivo se identificó por cromatografía de gases-masas, cuyo espectro de masas se muestra en la FIG. 5.

55

45

#### Ejemplos 9 a 11

El procedimiento y los componentes del Ejemplo 8 se repitieron, excepto que la 2-metilpiperidina se sustituyó por los compuestos de amina mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Compuesto de amina	Producto final
9	3-Metilpiperidina	1-(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-3-metil-piperidina
10	3,5-Dimetilpiperidina	1-(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-3,5-dimetil-piperidina
11	Dietilamina	(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-dietilamina

#### 10 **Ejemplo 12**

5

Preparación de 3-terc-butil-2,2-dietoxi-[1,3,2]oxazasilolidina

Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,08 mmoles, 99%, de Aldrich) en THF (100 ml, anhidro, de Aldrich) en un matraz de 250 ml con un baño de hielo-agua, y mientras se agitaba se añadió gota a gota n-butil-litio (100 ml de una disolución 1,6 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de 40 minutos. A continuación se retiró el baño de hielo-agua. La agitación de la mezcla de reacción continuó durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución transparente amarilla pálida.

Mientras se agitaba, durante un periodo de 60 minutos se añadió gota a gota la disolución obtenida al matraz de 500 ml que contenía 0,08 moles de dietoxidiclorosilano (90%, de Gelest) y 250 ml de heptano enfriado por un baño de hieloagua. Después, se retiró el baño de hieloagua y la reacción continuó a temperatura ambiente durante 5 horas. A continuación, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se mantuvo todavía durante la noche para precipitar el subproducto sólido La disolución transparente de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para eliminar los constituyentes del disolvente, tales como THF, y posteriormente se destiló y purificó para restaurar el producto objetivo. El producto objetivo fue un líquido con aspecto transparente incoloro, que tuvo una pureza por CG del 96%. El producto objetivo se identificó por cromatografía de gases-masas, cuyo espectro de masas se muestra en la FIG. 6.

# 30 EJEMPLOS DE POLIMERIZACIÓN

## Ejemplo 13

Se usó un reactor de 2 litros a pequeña escala. El reactor se precalentó primero a al menos 100°C con una purga de nitrógeno para eliminar la humedad y el oxígeno residuales. El reactor se enfrió después a 50°C.

Bajo nitrógeno, se introdujo 1 litro de hexano seco en el reactor. Cuando la temperatura del reactor fue aproximadamente 50°C, se añadieron al reactor 2,5 ml de trietilaluminio (1,0 M), 2,4 ml de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina (0,5 M en heptano) y a continuación 30 mg de catalizador Toho 53-009 (disponible de Toho Catalyst Ltd.). La presión del reactor se aumentó a 28,5 psig a 50 °C introduciendo nitrógeno 8 psig. Se descargó hidrógeno en un recipiente de 150 cm³ en el reactor con propileno.

A continuación, la temperatura del reactor se aumentó a 70 °C. Se aumentó la presión total del reactor y se controló a 90 psig introduciendo continuamente propileno en el reactor y se dejó que la polimerización avanzara durante 1 hora. Después de la polimerización, el reactor se ventiló para reducir la presión a 0 psig y la temperatura del reactor se enfrió a 50 °C.

A continuación se abrió el reactor. Se añadieron 500 ml de metanol al reactor y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos, a continuación se filtró para obtener el producto polimérico. El polímero obtenido se secó a vacío a 80 °C durante 6 horas. El polímero se evaluó para la velocidad de flujo del fundido (MFR), porcentaje de insolubles en heptano (% de IH) y distribución de peso molecular (Mw/Mn). También se midió la actividad del catalizador (AC). Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3 y la Figura 3.

## Ejemplo comparativo 1

55

35

40

45

50

Se llevó a cabo la polimerización del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que los 2,4 ml de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina (0,5 M en heptano) se sustituyeron por 0,8 ml de diisopropildimetoxisilano (0,5 M en heptano). Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la FIG. 3.

#### Ejemplos 14 a 24

5

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina se sustituyó por los compuestos de organosilicio que se muestran en la Tabla 3. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Compuestos de organosilicio	AC (g de PP/g de cat·h)	MFR (g/10 min)	IH (%)	Mw/Mn
Ej. 13	3-terc-Butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina	5129	2,1	98,4	5,6
Ej. 14	3-terc-Butil-2-metoxi-2-(2,4,4-trimetil-pentil)- [1,3,2]oxazasilolidina	4013	2,5	97,3	5,6
Ej. 15	2,3-Di-terc-butil-2-metoxil-[1,3,2]oxazasilolidina	5567	1,3	98,5	5,1
Ej. 16	3-terc-Butil-2-ciclopentil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina	4843	2,1	98	5,5
Ej. 17	3-terc-Butil-2-ciclohexil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina	3865	2,2	97,1	5,7
Ej. 18	2-Biciclo[2.2.1]hept-5-en-2-il-3-terc-butil-2-metoxi- [1,3,2]oxazasilolidina	3967	1,2	98,4	5,5
Ej. 19	3-terc-Butil-2-metoxi-2-fenil-[1,3,2]oxazasilolidina	2649	2,1	97,9	5,6
Ej. 20	1-(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-2-metil-piperidina	3964	2,7	97,8	6
Ej. 21	1-(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-3-metil-piperidina	3229	2,5	98,3	6,1
Ej. 22	1-(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-3,5-dimetil-piperidina	4311	2,4	97	6,1
Ej. 23	(3-terc-Butil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidin-2-il)-dietil- amina	3562	2,1	97,3	6
Ej. 24	3-terc-Butil-2,2-dietoxi-[1,3,2]oxazasilolidina	2777	17,9	96	5
Ej. comp. 1	Diisopropildimetoxisilano	4845		99	4,5

# Ejemplo 25

10

Se usó un reactor de 10 litros. El reactor se purgó con nitrógeno a 90 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a 30 °C.

El reactor se sometió a vacío para eliminar el nitrógeno. A continuación se alimentaron 3,6 kg de propileno, 12,5 litros de hidrógeno, 50 ml de disolución de trietil-aluminio-hexano (0,6 M) y 4,5 ml de disolución de 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina-heptano (0,5 M) en el reactor de 10 litros. Se inició la agitación. Después, 60 mg de catalizador Lynx 1010 (disponible de BASF Catalyst LLC) en un tubo conectado al reactor de 10 litros se cargaron en el reactor con 0,2 kg de propileno líquido. La prepolimerización se llevó a cabo a 30 °C durante 15 minutos. A continuación, la temperatura se aumentó a 80 °C durante un periodo de 10 minutos y la polimerización se ejecutó a esta temperatura durante 1 hora. Después de la polimerización, se ventiló el propileno no reaccionado, y la temperatura del reactor se redujo a temperatura ambiente.

El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos en la etapa de granulación. La granulación se llevó a cabo usando una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30 de Werner & Pfleiderer a una temperatura del fundido de 230 °C. La composición de polímero obtenida contuvo 0,035 % en peso de un antioxidante (nombre comercial: Anox 20, de Chemtura Corporation), 0,075 % en peso de un antioxidante (nombre comercial: Anox BB021, de Chemtura Corporation) y 0,1 % en peso de estearato de calcio (de Baerloch USA). Las propiedades de la composición de polímero se muestran en la Tabla 4 y la Fig. 4. Los datos se determinaron en la composición de polímero después de la adición de aditivos y granulación o en especímenes de prueba producidos a partir de las mismas. También se midió la actividad del catalizador (AC) y se muestra en la Tabla 4.

# Ejemplo comparativo 2

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 25, excepto que el hidrógeno añadido fue 7,1 litros y el silano 3-terc-butil-2-isobutil-2-metoxi-[1,3,2]oxazasilolidina se sustituyó por ciclohexilmetildimetoxisilano (donante de C). Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 4.

# ES 2 531 403 T3

Tabla 4

Ej. nº	Ej. 13	Ej. c. 2
Donante	3-terc-Butil-2-isobutil-2-metoxi [1,3,2]oxazasilolidina	Donante de C
Actividad (g de PP/g de cat.)	27438	23000
Mw/Mn	5,9	4,1
MI (g/10 min)	6,5	6,2
Módulo de flexión (Kpsi)	227	213
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (psi)	5337	5294
Resistencia al impacto (ft lb/in)	0,5	0,5
Alargamiento en el punto de fluencia (%)	9	8
Dureza Rockwell	107	105
HDTa 66 psi, °C	110,8	107,4
Tm (°C)	164,98	164,01
Temp de cristalización, °C	120,82	117,1

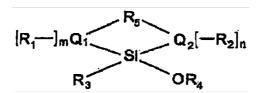
Por tanto, la presente invención es muy adecuada para obtener los fines y ventajas mencionados, además de aquellos que son inherentes a ellos. Las realizaciones particulares divulgadas anteriormente son ilustrativas solo, ya que la presente invención puede modificarse y ponerse en práctica en diferentes maneras, pero equivalentes aparentes para aquellos expertos en la materia que tienen el beneficio de las enseñanzas en el presente documento. Además, no se pretende ninguna limitación a los detalles de construcción o diseño en el presente documento mostrado, distinta a la descrita en las reivindicaciones a continuación. Por tanto, es evidente que las realizaciones particulares ilustrativas divulgadas anteriormente pueden alterarse o modificarse y todas aquellas variaciones se consideran dentro del alcance y espíritu de la presente invención. Siempre que se divulga un intervalo numérico con un límite inferior y un límite superior, se divulga específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. Además, los artículos indefinidos "un" o "una", como se usan en las reivindicaciones, se definen en el presente documento para significar uno o más del elemento que introduce.

15

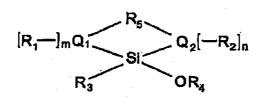
10

#### REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizadores para la polimerización o co-polimerización de alfa-olefina que comprende un componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido, un componente de co-catalizador y un componente de donante de electrones que comprende al menos un compuesto de organosilicio cíclico de fórmula:



- en la que  $Q_1$  y  $Q_2$  son cada uno un heteroátomo independientemente seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P, con la condición de que  $Q_1$  y  $Q_2$  no pueden ser ambos N o ser ambos O;
  - en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente un sustituyente basado en hidrocarburo para  $Q_1$  y  $Q_2$ , respectivamente;
  - en la que m y n son independientemente 0 a 3;
  - en la que R<sub>3</sub> es un grupo alifático, alicíclico o aromático;
- en la que R<sub>4</sub> es un grupo de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono; y en la que R<sub>5</sub> es un grupo de puente con una longitud de cadena del esqueleto entre los dos heteroátomos Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> siendo 1 a 8 átomos, en la que el esqueleto de dicho grupo de puente está seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos.
- 20 **2.** Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que R<sub>3</sub> comprende uno o más sustituyentes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificados.
  - Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que R<sub>5</sub> comprende un sustituyente C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado.
  - **4.** Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dos o más de dichos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están unidos para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.
  - 5. Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dicha longitud de cadena del esqueleto del grupo de puente R₅ es de 2 a 4 átomos.
    - **6.** Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q<sub>1</sub> en la fórmula 1 está seleccionado del grupo que consiste en N, S y P.
- 35 7. Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q₂ en la fórmula 1 es O.
  - **8.** Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que al menos uno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> está sustituido con un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P y átomos de halógeno.
  - 9. Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dicho R<sub>4</sub> es un grupo metilo.
  - 10. Un sistema de catalizadores según la reivindicación 1, en el que dicho R<sub>4</sub> es un grupo etilo.
- 45 **11.** Un procedimiento para la polimerización de una alfa-olefina que comprende polimerizar la alfa-olefina en presencia de un componente de catalizador tipo Ziegler-Natta sólido, un componente de co-catalizador y un componente de donante de electrones que comprende al menos un compuesto de organosilicio cíclico de fórmula:



en la que  $Q_1$  y  $Q_2$  son cada uno un heteroátomo independientemente seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P, con la condición de que  $Q_1$  y  $Q_2$  no pueden ser ambos N o ser ambos O;

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo para  $Q_1$  y  $Q_2$ ,

50

5

25

30

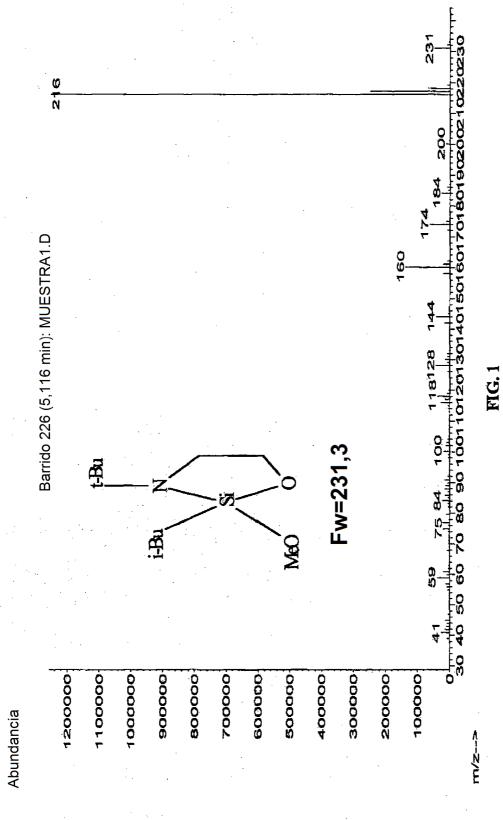
# ES 2 531 403 T3

## respectivamente;

en la que m y n son independientemente 0 a 3;

en la que R<sub>3</sub> es un grupo alifático, alicíclico o aromático;

- en la que R<sub>4</sub> es un grupo de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono; y en la que R<sub>5</sub> es un grupo de puente con una longitud de cadena del esqueleto entre los dos heteroátomos Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> siendo 1 a 8 átomos, en la que el esqueleto de dicho grupo de puente está seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos.
- 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que R<sub>3</sub> comprende uno o más sustituyentes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineales o
   10 ramificados.
  - 13. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que  $R_5$  comprende un sustituyente  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal o ramificado.
- 14. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que dos o más de dichos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> están unidos para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.



Espectro de CG/EM del compuesto de silano preparado en el Ejemplo 1A

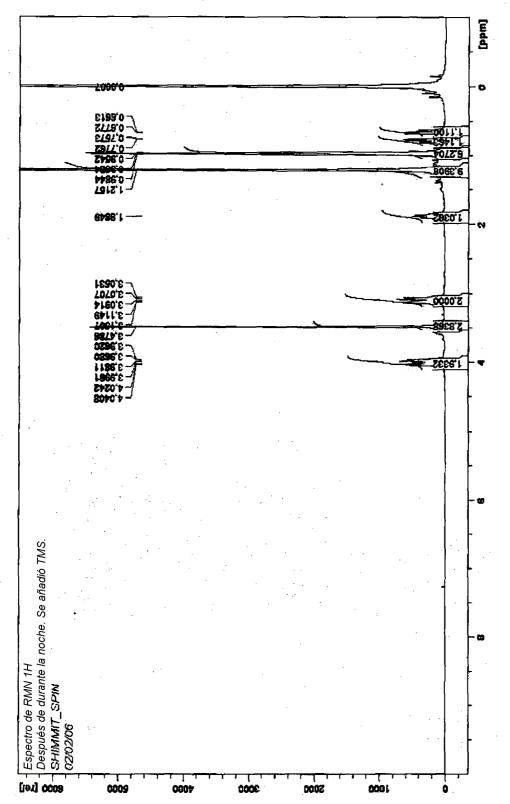
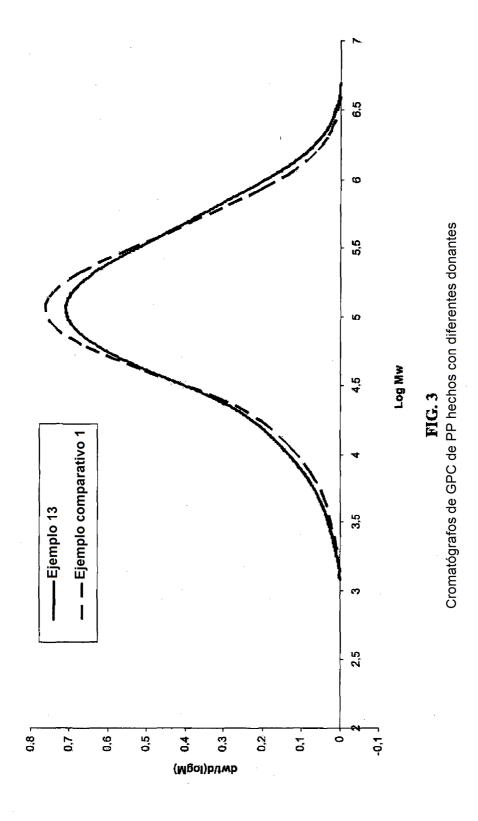
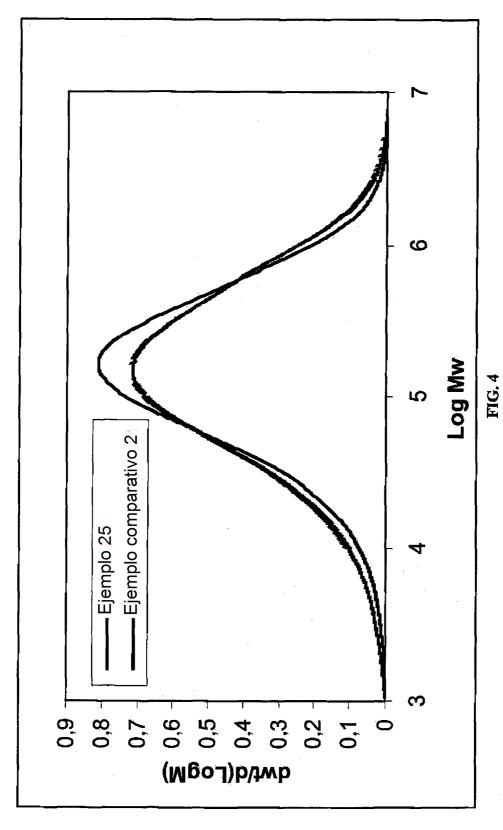


Fig. 2, espectro de RMN 1H del compuesto de silano preparado en el Ejemplo 1A

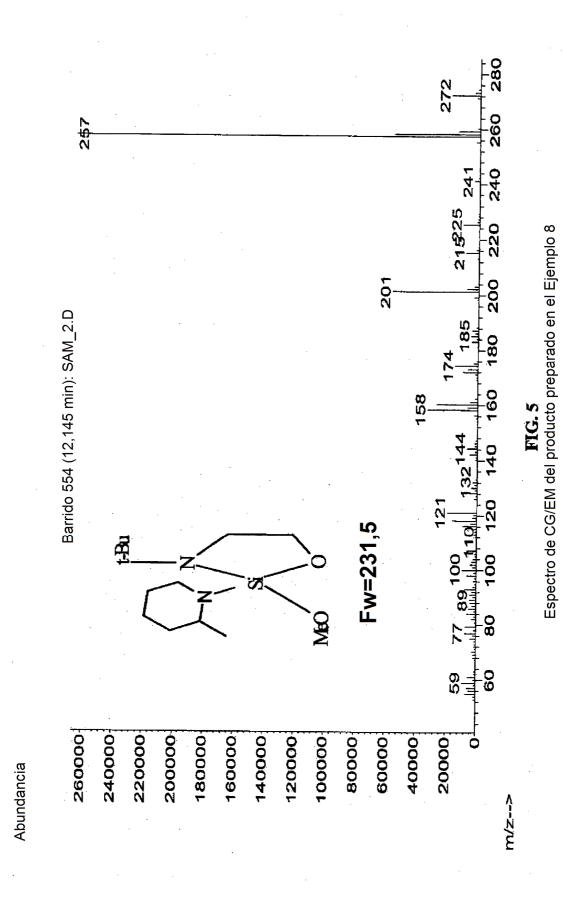
FIG. 2

Espectro de RMN 1H del compuesto de silano preparado en el Ejemplo





Cromatógrafos de GPC de PP hechos con diferentes donantes



20

