

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 136**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2013 PCT/EP2013/062433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001108**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013 E 13732855 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2877504**

54 Título: **Dialcoxidialquilsilanos estéricamente exigentes como donadores externos para catalizadores Ziegler para la polimerización de propileno**

30 Prioridad:

28.06.2012 EP 12174212

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

27.11.2017

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Gottlieb-Daimler-Str. 8
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**NOGAI, STEFAN;
WINTER, ANDREAS;
DENKWITZ, YVONNE y
SCHUSTER, OLIVER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 136 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dialcoxialquilsilanos estéricamente exigentes como donadores externos para catalizadores Ziegler para la polimerización de propileno

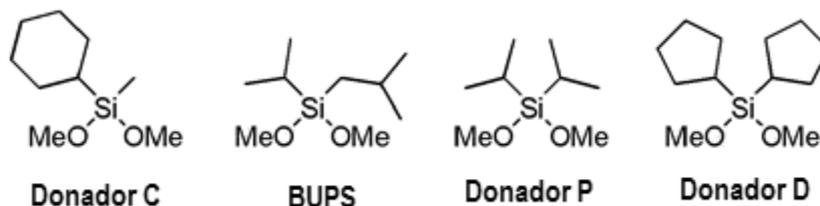
Campo de la invención

- 5 Las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva se refieren generalmente a la polimerización de propileno mediante catálisis de Ziegler-Natta con un sistema donador externo. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva se refieren a dialcoxialquilsilanos con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes, síntesis de los mismos y uso de los mismos en la polimerización de propileno.

Antecedentes

- 10 Los donadores externos se utilizan conjuntamente con catalizadores Ziegler en la polimerización de propileno para influir en las propiedades del producto final. Por ejemplo, se pueden usar donadores externos para influir o controlar el peso molecular (M_n , M_w , M_z , MWD), tacticidad, la cantidad de material soluble en xileno en el polímero, y otros parámetros del producto.

- 15 Un ejemplo de un donador externo usado en la polimerización de propileno es silanos. Por ejemplo, el documento de patente US20110152424 describe el uso de un sistema donador de electrones de metil(ciclohexil)dimetoxisilano (donador C). También se han utilizado como donadores externos otros compuestos dialcoxialquilsilanos tales como diisopropildimetoxisilano (donador P, documentos de patente EP0850889 y US4829038) isobutil(isopropil) dimetoxisilano (BUPS, documentos de patente EP0850889 y US4829038) y dicitlopentildimetoxisilano (donador D, documentos de patente US4990479 y US5438110) (Véase, la figura a continuación).



- 20 El donador C es conocido en la técnica por producir una cantidad considerable de solubles en xileno (XS). Permite ajustar el XS de aproximadamente 1 a 5% en peso debido a una respuesta de silano moderada. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "respuesta de silano" se refiere a la respuesta del XS a cantidades variables de silano. Se representa mediante el gráfico m(silano)-XS (Figura 3). Los expertos en la técnica entenderán, que una respuesta pronunciada de silano no permite una producción de XS fiable y constante a escala industrial. Por lo tanto, una respuesta más suave como se ve en el donador C es beneficioso.

- 25 En la técnica, se usa hidrógeno para controlar el índice de fluidez en masa fundida (MFR) del polímero. Además del MFR, también influye en la productividad del sistema catalizador. Por lo tanto, la productividad de un sistema dado debe considerarse en relación con el MFR producido. Con el donador C, se observan productividades muy bajas a un MFR bajo.

- 30 Los silanos voluminosos, tales como BUPS, donador P y donador D, ofrecen buenas actividades a un MFR bajo. Sin embargo, este grupo de silanos produce XS muy bajo (<1). Combinado con una respuesta pronunciada de silano (Figura 3), el XS no se puede ajustar de forma fiable utilizando estos donadores.

- 35 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de sistemas catalizadores y donadores que produzcan polipropileno con MFR bajo y XS alto con buenas productividades. Dichos polímeros presentan una alta rigidez combinada con buena procesabilidad en aplicaciones tales como tubería, lámina, rafia, película, moldeo por soplado, moldeo por inyección, estiramiento y soplado, o termoformado.

- 40 Además, la síntesis de silanos voluminosos suele resultar difícil y costosa. Por ejemplo, BUPS se sintetiza a partir de costosos reactivos organometálicos. El popular donador D se puede proporcionar a través del método de hidrosililación más económico, pero se necesita utilizar activadores adicionales (por ejemplo, documento de patente EP0602922).

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de métodos fáciles y económicos para obtener silanos voluminosos.

- 45 Los sustituyentes alquilo policíclicos voluminosos, tales como derivados de biciclo [2.2.1]heptan-2-ilo, se han utilizado anteriormente en dialcoxialquilsilanos. En los documentos de patente JP 2521676 y EP0299712 se han descrito biciclo[2.2.1]heptan-2-ildimetoxi(metil)silano (BDMMS) y biciclo[2.2.1]heptan-2-iltrimetoxisilano (BTMS).

Compendio de la invención

5 Se ha encontrado que ciertos dialcoxialquilsilanos con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes permiten la producción eficaz de polipropilenos que tienen una gama particularmente amplia de combinaciones MFR-XS. Se descubrió sorprendentemente que tales donadores externos voluminosos permiten una buena productividad en dominios que son difíciles de acceder con silanos de última generación, es decir, polímeros que combinan MFR bajo con XS (solubles en xileno) altos.

10 En un primer aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para polimerizar propileno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto, en un reactor de polimerización de fase gaseosa, propileno y opcionalmente uno o más comonómeros con un sistema catalítico que comprende un catalizador Ziegler-Natta y un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano para producir un polímero de propileno que tiene una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 4 a menos de 5. En algunas realizaciones, el sistema donador externo puede también incluir al menos un donador externo seleccionado del grupo que consiste en dimetildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano o dicitlopentildimetoxisilano. Dichos polímeros se pueden usar para aplicaciones de tubería, lámina, rafia, película, moldeo por soplado, moldeo por inyección, estiramiento y soplado, o termoformado. En algunas realizaciones, los sistemas catalizadores se pueden usar para producir un polímero de propileno que tiene un MFR menor que 10 dg/min y solubles en xileno igual o mayor que 1% en peso.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1, ilustra un espectro de RMN-1H de di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano (DBDMS).

La Figura 2, ilustra un espectro de RMN-13C de DBDMS.

La Figura 3, muestra una comparación de la respuesta de silano de donador C, donador D y DBDMS.

Descripción detallada

25 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva se refieren generalmente a la polimerización de propileno mediante catálisis de Ziegler-Natta con un sistema donador externo. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva se refieren a dialcoxialquilsilanos con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes, en las que los dialcoxialquilsilanos comprenden di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano, síntesis de los mismos y usos de los mismos en la polimerización de propileno.

30 Como se usa en la presente memoria, "sustituyentes alquilo estéricamente exigentes" se refiere a sustituyentes alquilo voluminosos que, debido a su proximidad a los centros de silicio, influyen, limitan, o adaptan la interacción del donador externo, el catalizador Ziegler-Natta, y el propileno u otros comonómeros durante el proceso de polimerización. Los ejemplos de sustituyentes voluminosos pueden incluir grupos con ramificaciones significativas, preferiblemente grupos hidrocarbonados α -ramificados, grupos hidrocarbonados cíclicos y otros.

35 De acuerdo con la presente memoria descriptiva, el donador de silano es di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano. En otras realizaciones, el donador de silano puede incluir di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano y al menos un donador externo seleccionado del grupo que consiste en dimetildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano o dicitlopentildimetoxisilano.

Los expertos en la técnica entenderán que son posibles uno o más isómeros de los ejemplos dados.

40 Los donadores de silano útiles en las realizaciones de la presente invención se pueden sintetizar mediante un método de hidrosililación. Los alquenos puenteados y/o policíclicos reaccionan fácilmente, debido a la tensión del anillo, con dihidridosilanos en presencia de un catalizador de hidrosililación. Como ejemplo, se puede formar un dialcoxialquilsilano con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes por un método que incluye las siguientes etapas: mezclar un sustituyente alquilo estéricamente exigente con un catalizador de hidrosililación; calentar la mezcla a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 80°C; e introducir dihalosilano en la mezcla calentada para hacer reaccionar el dihalosilano con el sustituyente alquilo estéricamente exigente para formar un dialcoxialquilsilano con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes. El dihalosilano se puede introducir a una velocidad suficiente para mantener una temperatura interna de la mezcla de reacción sustancialmente constante.

50 Los catalizadores útiles comprenden elementos y compuestos de rodio, paladio y, en particular, platino. Los complejos de rodio preferidos son $\text{RhCl}_3/\text{PPh}_3$ (exceso), $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (Catalizador de Wilkinson) y $(\text{PPh}_3)_3\text{HRh}(\text{CO})$. Los catalizadores de platino son, por ejemplo, disoluciones de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en alcoholes tales como isopropanol (catalizador Speier), complejos olefínicos tales como el catalizador de Karstedt ($\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_3$) o complejos de fosfina tales como $(\text{PPh}_3)_3\text{PtCl}_2$. El platino también se puede depositar sobre

materiales sólidos de soporte tales como carbón activado, óxido de aluminio o gel de sílice. El catalizador de hidrosililación preferido es ácido hexacloroplatínico/isopropanol.

Debido a un perfil de energía exotérmica, es aconsejable medir en al menos un componente durante la reacción y así controlar la temperatura interna. Para evitar el peligro de acumulación de energía de reacción, las condiciones de partida tales como la temperatura preferiblemente permiten una reacción espontánea.

Se entiende que los sustituyentes bicíclicos puenteados pueden estar unidos de dos maneras al átomo de silicio (es decir, endo o exo) y que una o más combinaciones son posibles para los ejemplos dados. Además, se entiende que dos o más átomos quirales en una molécula permitirán la formación de diastereómeros diferentes.

Las mezclas de tales isómeros serán útiles en la práctica de la realización de esta invención. Por ejemplo, se prefieren mezclas con una distribución de isómeros que den lugar a los espectros de RMN de las figuras 1 y 2. Se entiende que las condiciones de reacción durante la hidrosililación, tal como la naturaleza del catalizador, permitirán adaptar la distribución del isómero. Los isómeros también se pueden mezclar después de la síntesis.

Además, se pueden utilizar mezclas con otros donadores externos conocidos tales como silanos (por ejemplo, tetraetoxisilano, donador D, donador C, BUPPS, donador P), éteres (por ejemplo, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano), ésteres (por ejemplo, ésteres carboxílicos aromático), aminas impedidas y compuestos similares.

Los sistemas catalizadores útiles para la polimerización de propileno e interpolímeros de propileno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente invención, se pueden formar mezclando un catalizador Ziegler-Natta, un cocatalizador y los dialcoxialquilsilanos descritos anteriormente con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes. Por ejemplo, los sistemas catalizadores útiles para la polimerización de propileno e interpolímeros de propileno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente invención, se pueden formar mezclando un catalizador Ziegler-Natta, un cocatalizador, y un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano.

Los catalizadores de Ziegler para su uso en los sistemas catalizadores, que incluyen catalizadores a base de titanio, se describen o son referidos en los documentos de patente US4376062, US4379758, US5066737, US7329626, US5639822, US7071137, US7022795, US6831032, US2010069586, US2009171042, WO2010144080, EP0361494, EP0728769, US4861847, US6235854, US6323298, y US 6683017, entre otros. Los catalizadores de Ziegler-Natta típicamente son complejos de donador interno de magnesio/titanio, opcionalmente soportados sobre un soporte adecuado como sílice.

Tales donadores internos pueden ser diéter (documentos de patente EP728769, EP0361494, EP0361493, EP0728724, US6683017), succinato (documentos de patente EP0125911, EP0263718, EP0086473), malonato (documentos de patente CN1236372, CN1292800), 1,3-dicetona (documento de patente CN1105671) y ftalato (documentos de patente US7329626, US2010069586) entre otros.

Los sistemas catalizadores de la presente invención pueden incluir un compuesto de aluminio como cocatalizador. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados incluyen trialquilos de aluminio y sus derivados en los que un grupo alquilo está sustituido por un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, por ejemplo, cloro o bromo. Los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Por ejemplo, los compuestos de trialquilaluminio son aquéllos en los que los grupos alquilo tienen cada uno de 1 a 8 átomos de carbono, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trioctilaluminio o metildietilaluminio, pueden ser útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria.

Para preparar el sistema catalizador, el compuesto de aluminio como cocatalizador y los dialcoxialquilsilanos con sustituyentes alquilo estéricamente exigentes se pueden poner en contacto con el componente catalizador Ziegler-Natta por separado en cualquier orden o se mezclan entre sí, normalmente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 200°C, tal como de aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C y a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 bares, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 bares.

El cocatalizador del compuesto de aluminio se puede añadir en una cantidad de tal modo que la relación atómica del compuesto de aluminio al metal de transición del componente catalítico sólido esté en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 800:1, tal como de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 200:1.

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

Los sistemas catalizadores se pueden utilizar, por ejemplo, en un reactor de polimerización en fase gaseosa para la producción de polímeros de propileno, tanto homopolímeros de propileno como copolímeros de propileno y uno o más alqu-1-enos con hasta 10 átomos de carbono. El término "copolímeros", tal como se utiliza en la presente memoria, también se refiere a copolímeros en los que el alqu-1-eno adicional que tiene hasta 10 átomos de carbono

se incorpora aleatoriamente. En estos copolímeros, en general el contenido de comonomero es menor que aproximadamente 15% en peso. Los copolímeros también pueden estar en forma de los denominados copolímeros de bloque o de impacto que comprenden, en general, al menos una matriz de un homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de propileno que contiene menos de un 15% en peso de otro alqu-1-eno que tiene hasta 10 átomos de carbono y una fase blanda de un copolímero de propileno que contiene de 10% a 80% en peso de otros alqu-1-enos que tienen hasta 10 átomos de carbono. También, se contemplan mezclas de comonomeros, dando como resultado, por ejemplo, terpolímeros de propileno.

La producción de los polímeros de propileno se puede llevar a cabo en cualquier reactor de fase gaseosa adecuado para la polimerización de alqu-1-enos, ya sea por lotes, semi-continuo o continuo, tal como en reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho de polvo agitados horizontal o verticalmente. Se entenderá que la polimerización se puede llevar a cabo en una serie de reactores acoplados consecutivamente. El tiempo de reacción depende de las condiciones de reacción elegidas. En general, el tiempo de reacción es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 horas, usualmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas.

En general, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 150°C, tal como de aproximadamente 50°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C, y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 bares, tal como de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 bares, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 bares.

El peso molecular de los polímeros resultantes se puede controlar y ajustar en un amplio intervalo, mediante la adición de agentes de inducción de terminación de cadena o de transferencia de cadena de polímero como se usan comúnmente en la técnica de polimerización, tal como hidrógeno. Además, se puede añadir un disolvente inerte, tal como tolueno o hexano, o un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, un agente antiestático, y pequeñas cantidades de un polímero en polvo, por ejemplo, polvo de polipropileno.

Los pesos moleculares medios (en peso) de los polímeros de propileno que se pueden producir usando el sistema catalizador de la presente invención en general están en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 1.000.000 g/moles y los índices de fluidez en masa fundida están en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 1.000 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 200 g/10 min. El índice de fluidez en masa fundida corresponde a la cantidad que se presiona durante 10 minutos desde un instrumento de ensayo de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg. Ciertas aplicaciones pueden requerir pesos moleculares diferentes a los anteriormente mencionados y se contempla su inclusión dentro del alcance de las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva.

Los sistemas catalizadores descritos permiten en particular la producción eficaz de material rígido (MFR bajo) con procesabilidad mejorada (XS incrementado y una distribución de pesos moleculares deseable). Aunque la rigidez es una propiedad ventajosa de los polímeros, también causa problemas durante el procesamiento. Por lo tanto, es beneficioso si los materiales rígidos contienen una cantidad significativa de XS que actúa como un lubricante, reduce la cristalinidad y por lo tanto soporta el procesamiento. Sin embargo, los donadores externos que producen eficazmente polímeros de alto peso molecular (= MFR bajo), tales como Donador D, Donador P o BUPS, también producen XS bajo (típicamente por debajo de 1% en peso). Este XS no se puede ajustar de forma fiable a niveles más altos debido a una respuesta abrupta del silano de tales donadores (véase la Figura 3). Por el contrario, los donadores como el donador C que permiten el ajuste de XS mayor (1-5% en peso) debido a una moderada respuesta de silano (ver Figura 3), están limitados en su productividad hacia pesos moleculares elevados. Los sistemas catalizadores descritos que incluyen un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano combinan por primera vez excelentes productividades para polímeros con MFR bajo, una distribución de pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 4 a menos de 5, y XS alto. Además, la respuesta del silano es incluso más suave que la del donador C (véase la Figura 3).

Las propiedades ventajosas proporcionadas por el uso de un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano con MFR bajo, una distribución de pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 4 a menos de 5, y XS alto, se han descubierto que únicamente dan como resultado polimerizaciones en fase gaseosa (experimentos de polimerizaron en masa, como se describe más adelante, dieron como resultado una MWD significativamente mayor). Las realizaciones en la presente memoria descriptiva, incluyen un procedimiento para polimerizar propileno, incluyendo dicho procedimiento: poner en contacto, en un reactor de polimerización de fase gaseosa, propileno, y opcionalmente uno o más comonomeros, con un sistema catalítico que comprende un catalizador Ziegler-Natta, y un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano para producir un polímero de propileno que tiene una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 4 a menos de 5.

En algunas realizaciones, el di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano comprende una mezcla de estereoisómeros. En otras realizaciones, el sistema donador externo además comprende al menos un donador externo seleccionado del grupo que consiste en silanos, éteres, ésteres o aminas impedidas. En algunas realizaciones, el sistema donador externo también puede incluir al menos un donador externo seleccionado del grupo que consiste en dimetildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano o dicitlopentildimetoxisilano.

Como se señaló anteriormente, las realizaciones del procedimiento de polimerización en fase gaseosa usando un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano, puede dar como resultado un polímero de propileno que tiene una distribución de pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 4 a menos de 5. En otras realizaciones, el polímero de propileno resultante puede tener una distribución de pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 4 a menos de 4,85.

Como también se señaló anteriormente, las realizaciones del procedimiento de polimerización en fase gaseosa usando un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano puede producir polímeros de propileno que tienen un MFR bajo y XS alto. En algunas realizaciones, por ejemplo, el polímero de propileno puede tener un MFR inferior a 10 dg/min y solubles en xileno en una cantidad igual o superior a 1% en peso; En otras realizaciones, el polímero de propileno puede tener un MFR inferior a 10 dg/min y solubles en xileno en una cantidad igual o superior a 1,5% en peso, 1,75% en peso, o 2% en peso.

Los polímeros obtenibles mediante el uso de los sistemas catalizadores descritos en la presente invención se pueden utilizar ventajosamente en aplicaciones tales como tubería, lámina, rafia, película axial o biaxialmente orientada, moldeo por soplado, moldeo por inyección, estiramiento y soplado, o termoformado.

Ejemplos

La invención descrita en este caso se ilustra, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos y rondas comparativas.

Ejemplo I: Síntesis de di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano (DBDMS).

Un matraz de fondo redondo de 100 ml con entrada de gas y barra de agitación magnética se carga con 20,0 g (159 mmoles) de biciclo [2.2.1] hepteno y se calienta a aprox. 50°C para fundirlo. Se añaden 0,6 ml (aproximadamente 0,06 mmoles) de una solución 0,1 M de $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ en isopropanol. El matraz de reacción se vacía cuidadosamente tres veces y se llena con una atmósfera de nitrógeno seco y se calienta a 60°C. Bajo agitación vigorosa se inicia la adición de diclorosilano. La adición de diclorosilano se detiene cuando se han añadido 12 g de diclorosilano y se continúa la agitación.

Después de purgar el matraz de reacción con nitrógeno seco y enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluye con 40 ml de éter dietílico. La disolución resultante se transfiere a un embudo de goteo y se añade a una disolución de 25,2 g (319 mmoles) de piridina y 10,2 g (319 mmoles) de metanol en 100 ml de éter dietílico. Una vez terminada la adición, la mezcla se agita durante otros 30 minutos a temperatura ambiente. El precipitado se separa por filtración y el filtrado se lava dos veces con agua desionizada y se seca sobre sulfato sódico o magnésico anhidro. El disolvente se elimina y el producto bruto se purifica por destilación fraccionada a alto vacío (p.e.: 110-112°C a $6 \cdot 10^{-2}$ mbares). Las Figuras 1 y 2 muestran ejemplos de espectros de RMN del compuesto esperado.

Ejemplo II: Procedimiento de polimerización.

El reactor a escala de laboratorio se dotó de un agitador que puede realizar polimerizaciones en fase gaseosa. El ensayo se realizó utilizando un reactor de 5,3 litros con 366 gramos de propileno (más "reposición" - véase más adelante), 0,3 ml de una disolución de silano 0,1 M en heptano (= "donador externo"), 2,5 ml de trietilaluminio 1,3 M (TEAL) en heptano. La cantidad de hidrógeno se ajustó para producir el MFR deseado.

Los reactantes se introdujeron en el reactor en el siguiente orden: Después de la adición de hidrógeno, TEA1 y silano se purgaron juntos en el reactor usando 183 gramos de propileno. Se utilizó otra porción de 183 gramos de propileno para purgar el catalizador en el reactor a 40°C. El reactor se calentó después a 75°C durante 10 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h de tiempo de polimerización. La presión del reactor se mantuvo a 27,6 bares a 75°C con adición de propileno de "reposición" bajo demanda y se monitorizó mediante un cuadalímetro másico.

"Catalizador" en el Ejemplo II se refiere a los componentes sólidos de los sistemas catalíticos empleados, que comprenden complejos de donador interno de magnesio/titanio, opcionalmente soportados sobre un soporte adecuado como sílice. El catalizador A se produjo por un método similar al descrito en el documento de patente US5639822. Se soportó sobre sílice y contenía 4,1% en peso de titanio y 8,3% en peso de magnesio. Antes de su uso, se sumergieron aproximadamente 0,02 gramos de polvo de catalizador en heptano bajo una atmósfera inerte y se preparó para inyección. El catalizador B se produjo por un método similar al descrito en el documento de patente US2010069586. Éste contenía 2,0% en peso de titanio y 19,7% en peso de magnesio. Antes de usar, se sumergieron aproximadamente 0,01 gramos del polvo de catalizador en aceite blanco bajo una atmósfera inerte y se preparó para inyección. El catalizador C se produjo por un método similar al descrito en el documento de patente US4861847. Éste contenía 1,7% en peso de titanio y 19,8% en peso de magnesio. Antes de usar, se sumergieron aproximadamente 0,01 gramos del polvo de catalizador en aceite blanco bajo una atmósfera inerte y se preparó para inyección.

Los donadores externos usados en el Ejemplo II fueron: los silanos no de la invención metil (ciclohexil)dimetoxisilano (donador C), diisopropildimetoxisilano (donador P) isobutil(isopropil)dimetoxisilano (BUPS), dicitropentildimetoxisilano (donador D), biciclo [2.2.1] heptan-2-il dimetoxi-(metil)silano (BDMMS), biciclo [2.2.1]heptan-2-il trimetoxisilano (BTMS) y como un ejemplo de un silano de la invención di(biciclo [2.2.1] heptan-2-il) dimetoxisilano (DBDMS).

Las características físicas de los polímeros de polipropileno producidos usando los diversos silanos se determinaron utilizando los métodos descritos a continuación. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 1 a 6.

Actividad. Los resultados de actividad dados a conocer a lo largo de este estudio se basan en el polímero producido en gramos por gramo de catalizador por una hora de polimerización (equivalente al procedimiento descrito anteriormente).

Solubles en xileno (% en peso de XS). Los materiales solubles en xileno se midieron usando la técnica de Análisis de Polímero de Inyector de Flujo (FIPA) de VISCOTEK que es bien conocida en la industria. VISCOTEK ha publicado un artículo titulado, "*FIPA for xylene soluble determination of polypropylene and impact copolymers*" (que puede solicitarse en la página web de VISCOTEK, <http://www.viscotek.com/applications.aspx>) que muestra que el método VISCOTEK FIPA presenta una correlación de 0,994 r^2 con la norma ASTM método D5492-06 (equivalente a la norma ISO 16152) en el intervalo de 0,3% a 20% de solubles en xileno. Por lo tanto, un experto en la técnica podría reproducir los resultados de la invención utilizando el método VISCOTEK FIPA o la norma ASTM método D5492-06. El porcentaje en peso de solubles en xileno en el polipropileno es una indicación de la capacidad estereorreguladora del catalizador - cuanto mayor es el % en peso de XS, peor es la capacidad estereorreguladora del catalizador.

Medición del índice de fluidez en masa fundida (MFR). El índice de fluidez en masa fundida se midió de acuerdo con la norma ASTM método D 1238-04. Para cada muestra de 5 gramos de polímero, se añadieron 0,2 gramos de un paquete estabilizante. El paquete de aditivos consiste en 50% en peso de IRGANOX 1010 y 50% en peso de IRGAFOS 168. Debido a que el polímero se expone al aire a 230°C durante varios minutos durante el ensayo, este paquete se añade para inhibir la degradación térmica y oxidativa del polímero. El índice de fluidez en masa fundida proporciona información relativa al peso molecular: cuanto mayor es el MFR, menor es el peso molecular del polímero.

Punto de fusión (T_m). T_m se determinó por DSC de acuerdo con la norma ISO 3146 utilizando una muestra de polímero de 5 mg y aplicando una primera etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta 230°C y un tiempo de retención a 230°C durante 10 minutos, seguida por una etapa de cristalización con una velocidad de enfriamiento de 20°C/min de 200°C a -20°C con un tiempo de retención a -20°C de 10 min, seguida por una segunda etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C/min a 230°C. El punto de fusión obtenido es la temperatura, a la que la entalpía del segundo ciclo de calentamiento muestra el máximo. Se ha utilizado un instrumento de METTLER TOLEDO (DSC822e) después de la calibración con indio bajo las condiciones de medición anteriormente mencionadas.

La distribución de pesos moleculares (MWD) se determinó por medición reométrica, el denominada barrido oscilatorio dinámico (DORS). Una muestra en forma de disco moldeado por compresión se carga entre una geometría de placa – placa paralela. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencias de cruce entre 0,1 y 400 rad/s. La MWD que se calculó a partir del módulo de cruce de la siguiente manera: $MWD = 10^5 \text{ Pa}/G_c$, en donde G_c = módulo de almacenamiento dinámico (G') = módulo de pérdida dinámico (G'') a la frecuencia de cruce.

Tabla 1: Ejemplos de polimerización 1-19 con el Catalizador A y cantidades variables de hidrógeno. Los ejemplos se agrupan de acuerdo con los silanos utilizados. Los silanos se ordenan aproximadamente de acuerdo con su tendencia a producir XS (el más alto primero), mientras que el orden dentro de un grupo se basa en el MFR (el más bajo primero).

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano ^{a)}	Si [ml]	H ₂ [g]	Actividad [kg/g _{cat}]	MFR [g/10min]	XS [% en peso]	T _m [°C]
1	A	BTMS	0,3	0,050	8,7	3,1	2,0	163,4
2	A	BDMMS	0,3	0,058	10,6	4,5	1,8	162,0
3	A	BDMMS	0,3	0,109	15,5	9,3	1,3	161,8
4	A	Donador C	0,3	0,005	10,4	1,0	1,9	162,6
5	A	Donador C	0,3	0,056	11,8	4,1	1,7	163,1

6	A	Donador C	0,3	0,200	15,2	12,6	1,4	161,4
7	A	DBDMS	0,3	0,058	11,6	0,3	1,5	164,6
8	A	DBDMS	0,3	0,100	17,3	0,9	1,9	166,2
9	A	DBDMS	0,3	0,405	15,3	4,3	1,7	164,7
10	A	DBDMS	0,3	0,755	14,8	12,7	1,7	164,1
11	A	BUPS	0,3	0,050	18,4	1,0	0,9	163,4
12	A	BUPS	0,3	0,200	19,0	4,8	0,9	163,3
13	A	BUPS	0,3	0,400	24,1	11,6	0,7	162,6
14	A	Donador P	0,3	0,050	14,8	0,7	0,8	165,3
15	A	Donador P	0,3	0,300	18,9	5,2	0,7	163,6
16	A	Donador P	0,3	0,501	19,8	12,3	0,7	163,2
17	A	Donador D	0,3	0,058	20,5	1,1	0,4	165,2
18	A	Donador D	0,3	0,405	17,7	5,6	0,7	163,1
19	A	Donador D	0,3	0,703	23,5	11,5	0,9	163,8

^{a)} Metil(ciclohexil)dimetoxisilano (donador C), diisopropildimetoxisilano (donador P) isobutil(isopropil)dimetoxisilano (BUPS)

diciclopentildimetoxisilano (donador D), biciclo[2.2.1]heptan-2-ildimetoxi(metil)silano (BDMMS), biciclo [2.2.1]heptan-2-il trimetoxisilano (BTMS) y di(biciclo [2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano (DBDMS).

5 Por lo tanto, los autores de la presente invención han descubierto que los donadores externos descritos en la misma, tal como DBDMS, producen polímeros con MFR bajo (<10) con una actividad comparable a puntos de referencia bien conocidos, tales como donador D, BUPS y donador P, pero con una cantidad significativamente mayor de XS. Los polímeros con una cantidad similarmente alta de XS y MFR bajo no se pueden obtener con el donador C sin pérdida masiva de actividad.

10 La respuesta de silano de donadores seleccionados con el Catalizador A se representa en la Figura 3. Los ejemplos de polímero 20-42 se sintetizaron de acuerdo con el Ejemplo II con 0,05 mL de H₂, pero con cantidades variables de donador externo. La Figura 3 enfatiza el hecho de que donadores como el donador D muestran una respuesta de silano pronunciada, lo que hace imposible un ajuste fiable de XS. El donador C permite un ajuste mucho mejor, debido a una respuesta moderada. DBDMS muestra una respuesta aún más suave, lo que permite un control fiable del proceso industrial.

15 **Tabla 2:** Ejemplos de polimerización 43-46 con el Catalizador B. Los ejemplos se agrupan de acuerdo con los silanos utilizados.

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano	Si [ml]	H ₂ [g]	Actividad [kg/g _{cat}]	MFR [g/10min]	XS en peso [%]	T _m [°C]
43	B	Donador C	0,3	0,01	21,7	1,0	1,8	160,4
44	B	Donador C	0,3	0,1	32,7	6,4	1,8	161,1
45	B	DBDMS	0,3	0,1	38,7	1,5	1,8	165,2
46	B	DBDMS	0,3	0,4	34,6	5,8	1,5	163,3

Los resultados en la Tabla 2 confirman, que los efectos ventajosos descritos de DBDMS no están limitados a un catalizador específico.

Tabla 3: Ejemplos de polimerización 47-50 con el Catalizador C. Los ejemplos se agrupan de acuerdo con los silanos utilizados.

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano	Si [ml]	H ₂ [g]	Actividad [kg/g _{cat}]	MFR [g/10min]	XS en peso [%]	T _m [°C]
47	C	Donador C	0,3	0,01	19,3	1,1	1,7	160,8
48	C	Donador C	0,3	0,1	31,3	6,5	1,6	161,8
49	C	DBDMS	0,3	0,1	35,8	1,0	1,5	163,0
50	C	DBDMS	0,3	0,4	34,2	5,3	1,6	164,3

5 Los resultados de la Tabla 3 confirman que los efectos ventajosos descritos de DBDMS no están limitados a un catalizador específico.

Tabla 4: Ejemplos de polimerización con MFR bajo (~ 1)

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano ^{a)}	Si [ml]	H ₂ [g]	Actividad [kg/g _{cat}]	MFR [g/10min]	XS en peso [%]	T _m [°C]
4	A	Donador C	0,3	0,005	10,4	1,0	1,9	162,6
8	A	DBDMS	0,3	0,100	17,3	0,9	1,9	166,2
11	A	BUPS	0,3	0,050	18,4	1,0	0,9	163,4
14	A	Donador P	0,3	0,050	14,8	0,7	0,8	165,3
17	A	Donador D	0,3	0,058	20,5	1,1	0,4	165,2
43	B	Donador C	0,3	0,01	21,7	1,0	1,8	160,4
45	B	DBDMS	0,3	0,1	38,7	1,5	1,8	165,2
47	C	Donador C	0,3	0,01	19,3	1,1	1,7	160,8
49	C	DBDMS	0,3	0,1	35,8	1,0	1,5	163,0

10 Los resultados en la Tabla 4 enfatizan la actividad superior de DBDMS en comparación con el donador C a MFR bajo (~ 1) al tiempo que se mantiene una cantidad considerable de XS. El donador D, BUPS y donador P pueden igualar la productividad de DBDMS pero producen menos del 1% de XS.

Tabla 5: Ejemplos de polimerización con MFR bajo (~ 5)

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano ^{a)}	Si [ml]	H ₂ [g]	Actividad [kg/g _{cat}]	MFR [g/10min]	XS en peso [%]	T _m [°C]
1	A	BTMS	0,3	0,050	8,7	3,1	2,0	163,4
2	A	BDMMS	0,3	0,058	10,6	4,5	1,8	162,0
5	A	Donador C	0,3	0,056	11,8	4,1	1,7	163,1
9	A	DBDMS	0,3	0,405	15,3	4,3	1,7	164,7
12	A	BUPS	0,3	0,200	19,0	4,8	0,9	163,3
15	A	Donador P	0,3	0,300	18,9	5,2	0,7	163,6
18	A	Donador D	0,3	0,405	17,7	5,6	0,7	163,1

44	B	Donador C	0,3	0,1	32,7	6,4	1,8	161,1
46	B	DBDMS	0,3	0,4	34,6	5,8	1,5	163,3
48	C	Donador C	0,3	0,1	31,3	6,5	1,6	161,8
50	C	DBDMS	0,3	0,4	34,2	5,3	1,6	164,3

Los resultados de la Tabla 5 hacen hincapié en las conclusiones extraídas de la Tabla 4. En particular, los silanos con un sólo sustituyente biciclo [2.2.1]heptan-2-ilo (BTMS y BDMMS) no reflejan las ventajas de DBDMS.

TABLA 6: Ejemplos de polimerización con MFR medio (~ 11)

Ejemplo de polímero	Cat.	Silano^{a)}	Si [ml]	H₂ [g]	Actividad [kg/g_{cat}]	MFR [g/10min]	XS [% en peso]	T_m [°C]
3	A	BDMMS	0,3	0,109	15,5	9,3	1,3	161,8
6	A	Donador C	0,3	0,200	15,2	12,6	1,4	161,4
10	A	DBDMS	0,3	0,755	14,8	12,7	1,7	164,1
13	A	BUPS	0,3	0,400	24,1	11,6	0,7	162,6
16	A	Donador P	0,3	0,501	19,8	12,3	0,7	163,2
19	A	Donador D	0,3	0,703	23,5	11,5	0,9	163,8

5

Los resultados en la Tabla 6 muestran que DBDMS mantiene un XS mayor que otros donadores voluminosos a un MFR medio.

El documento de patente WO97/30096 (Exxon) describe el uso de diversos donadores de electrones de silano en polimerizaciones en masa, incluyendo los donadores de electrones de silano dinorbornildimetoxisilano (DNMS), metilciclohexildimetoxisilano (MCMS) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS). Como se observa en la Tabla II de dicha publicación, las distribuciones de peso molecular logradas con DNMS estaban en el intervalo de 5 a 6, y para MCMS y DCPMS estaban en el intervalo de 4 a 5.

Se realizaron polimerizaciones en fase volumétrica y en fase gaseosa para verificar estos resultados. Las reacciones en fase volumétrica se realizaron de manera similar a las descritas en el documento de patente publicado WO97/30096. Las reacciones en fase gaseosa se realizaron de forma similar a los experimentos de polimerización descritos anteriormente.

Los resultados experimentales para las polimerizaciones en fase gaseosa y en fase volumétrica usando DCPMS y MCMS se muestran en la siguiente tabla. También se muestran los resultados de polimerización en masa para DNMS.

Donador	Fase	Si (ml)	Actividad (kg/g_{cat})	MFR (g/10 min)	XS (% en peso)	MWD
DCPMS	Volumétrica	2,00	22,8	4,3	1,7	4,4
DCPMS	Gaseosa	0,3	16,4	0,5	0,7	4,3
MCMS	Volumétrica	2,00	15,0	12,4	2,4	4,5
MCMS	Gaseosa	0,3	14,6	3,3	1,7	4,5
DNMS	Volumétrica	2,00	17,9	6,0	2,2	6,0

20

Los resultados anteriores ilustran que se puede esperar una MWD similar para los polímeros producidos, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa o volumétrica. Los resultados anteriores

confirman también los intervalos presentados en el documento de patente publicado WO (cabe señalar que los métodos de ensayo, aunque no son idénticos, proporcionan resultados comparables).

Sorprendentemente, sin embargo, se descubrió que la distribución del peso molecular para DNMS (a.k.a. di (biciclo [2.2.1] heptan-2-il)dimetoxisilano) para las polimerizaciones en fase gaseosa fue dramáticamente diferente, como se muestra en la siguiente tabla.

5

Donador	Fase	Si (ml)	Actividad (kg/g_{cat})	MFR (g/10 min)	XS (% en peso)	MWD
DBDMS	Gaseosa	0,3	15,3	6,3	1,9	4,8

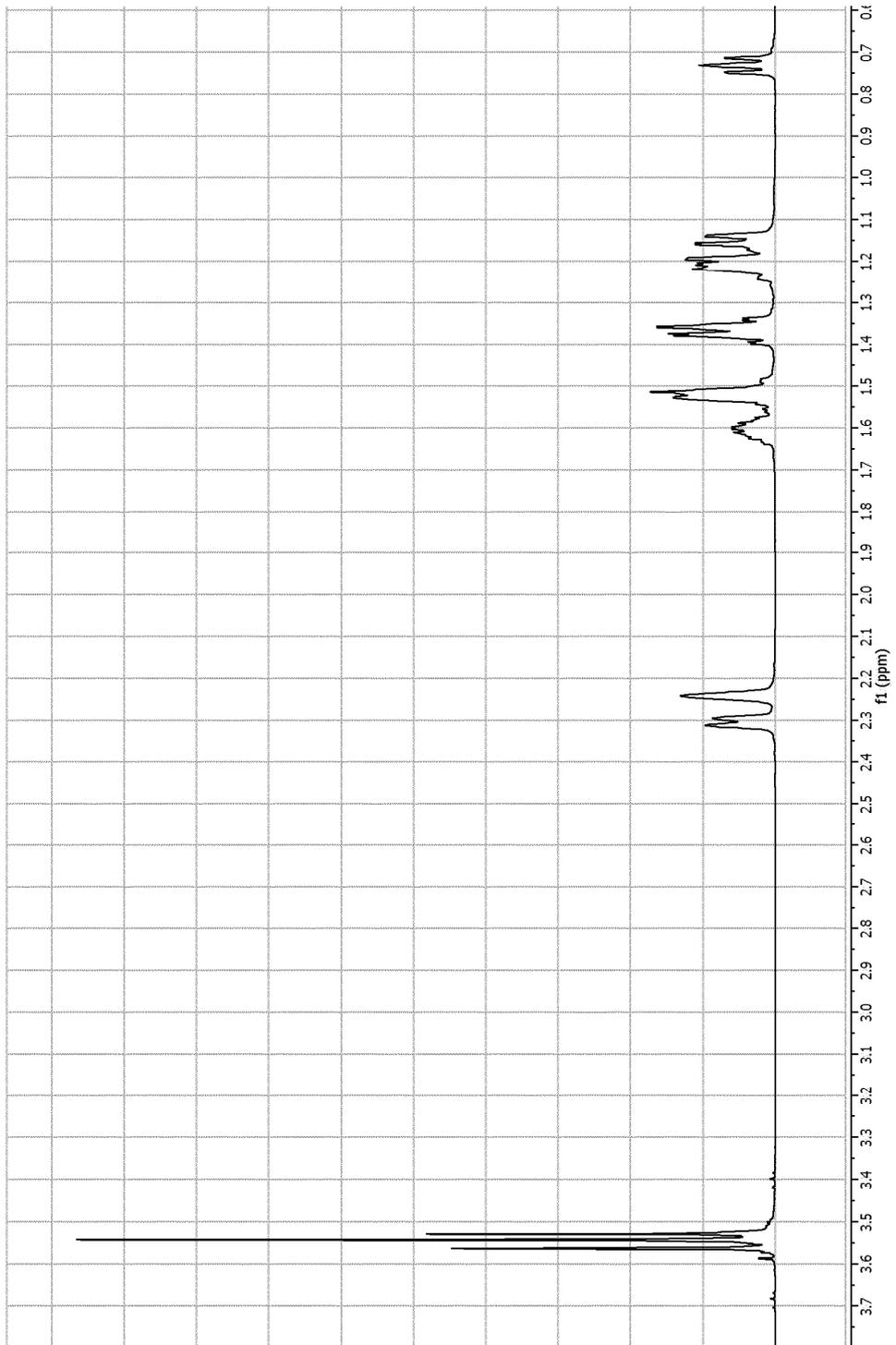
Por lo tanto, la polimerización en fase gaseosa de propileno con DBDMS puede proporcionar polímeros que tienen una distribución de peso molecular menor que 5, lo que no se prevé en base a resultados anteriores. La distribución de menor peso molecular proporcionada por la polimerización en fase gaseosa puede ser por consiguiente más deseable, ya que tiene una capacidad de procesamiento "directo" (es decir, MWD similar a polímeros actualmente preferidos), junto con ventajas como se analizó anteriormente, que incluyen una mayor actividad a un MFR inferior y que tiene un contenido de XS relativamente alto.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar propileno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto, en un reactor de polimerización en fase gaseosa propileno, y
- 5 opcionalmente uno o más comonómeros,
con un sistema catalizador que comprende
un catalizador Ziegler-Natta, y
un sistema donador de electrones externo que comprende di(biciclo [2.2.1] heptan-2-il) dimetoxisilano
- 10 para producir un polímero de propileno que tiene una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 4 a menos de 5, medido por barrido oscilatorio dinámico como se describe en la descripción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano comprende una mezcla de estereoisómeros.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el sistema de donador de electrones externo comprende además al menos un donador de electrones externo seleccionado del grupo que
- 15 consiste en silanos, éteres, ésteres o aminas impedidas.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sistema donador de electrones externo comprende además al menos un donador de electrones externo seleccionado del grupo que consiste en dimetildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano o dicitlopentildimetoxisilano.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero de propileno
- 20 tiene una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 4 a menos de 4,85, medido por barrido oscilatorio dinámico como se describe en la descripción.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de propileno tiene un MFR menor de 10 dg/min y solubles en xileno igual o mayor que 1% en peso, ambos determinados como se describe en la descripción.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de propileno
- 25 tiene un MFR menor de 10 dg/min y solubles en xileno igual o mayor que 1,5% en peso, ambos determinados como se describe en la descripción.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente mezclar di(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)dimetoxisilano con el catalizador Ziegler-Natta y un cocatalizador para formar el
- 30 sistema catalizador.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el comonómero comprende al menos uno de etileno, buteno, penteno, hexeno, y octeno.

FIGURA 1



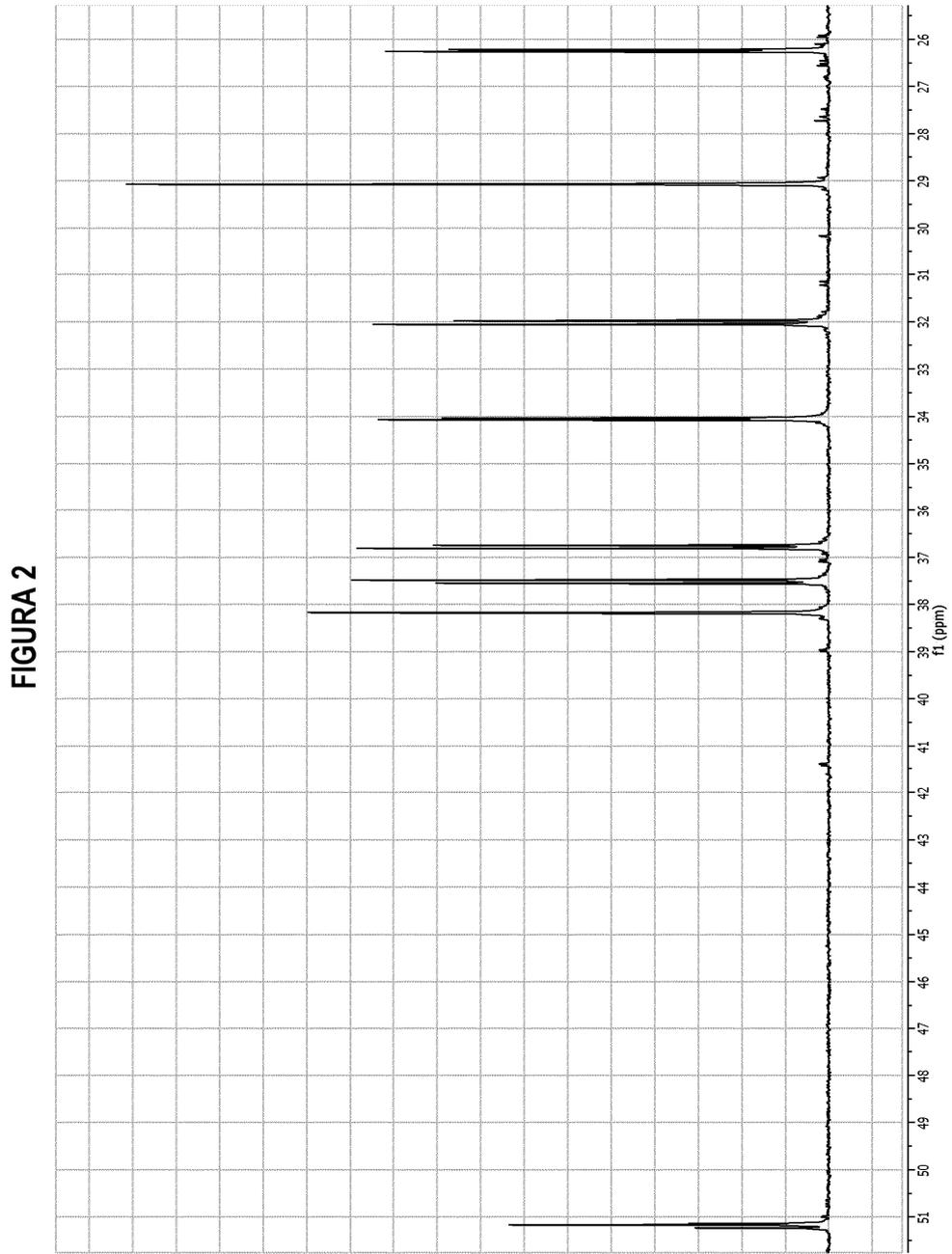


FIGURA 3

