

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 820**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C07F 7/02 (2006.01)

C07F 7/04 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2010 PCT/US2010/030910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10120794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2010 E 10765029 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2419213**

54 Título: **Compuestos de organosilicio bicíclicos como donantes de electrones para catalizadores de poliolefina**

30 Prioridad:
13.04.2009 US 422705

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2017

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

ES 2 646 820 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

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

5 ANTECEDENTES

Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que se pueden emplear como un donante de electrones para sistemas catalizadores de la polimerización, a sistemas catalizadores de la polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como un donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas catalizadores de la polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tengan una distribución ensanchada de pesos moleculares, empleando los sistemas catalizadores de la polimerización.

15 Descripción de la técnica relacionada

20 [0002] Se conocen bien en la técnica los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta para la polimerización de poliolefinas. Comúnmente, estos sistemas están compuestos de un componente catalizador de Ziegler-Natta sólido y un componente cocatalizador, normalmente un compuesto de organoaluminio. Para incrementar la actividad y esterospecificidad del sistema catalizador para la polimerización de α -olefinas, se han usado ampliamente compuestos que donan electrones (1) como un donante de electrones interno en el componente catalizador de Ziegler-Natta sólido y/o (2) como un donante de electrones externo para usarse junto con el componente catalizador de Ziegler-Natta sólido y el componente cocatalizador. Los compuestos de organosilicio se usan comúnmente como donantes de electrones externos.

30 [0003] Los compuestos donantes de electrones internos comunes, incorporados en el componente catalizador de Ziegler-Natta sólido durante la preparación de dicho componente, incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Los ejemplos de dichos compuestos donantes de electrones internos y su uso como un componente del sistema catalizador se describen en las patentes de EE. UU. n.^{os} 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.

35 [0004] En la utilización de los catalizadores de tipo Ziegler-Natta para polimerizaciones que implican propileno u otras olefinas en que la isotacticidad es una posibilidad, puede ser deseable utilizar un donante de electrones externo, lo que se puede hacer o no junto con el uso de un donante de electrones interno. En la técnica se conoce que los donantes de electrones externos actúan como agentes de control estereoselectivos para mejorar la isotacticidad, es decir, la estereorregularidad o los productos poliméricos resultantes, selectivamente empobreciendo o convirtiendo el sitio activo de no estereorregularidad presente en la superficie de un catalizador sólido. Además, se conoce bien que la actividad de polimerización, así como la estereorregularidad y la distribución de pesos moleculares del polímero resultante, depende de la estructura molecular del donante de electrones externo empleado. Por lo tanto, a fin de mejorar el procedimiento de polimerización y las propiedades del polímero resultante, ha habido un esfuerzo y deseo por desarrollar diversos donantes de electrones externos, particularmente diversos compuestos de organosilano. Los ejemplos de dichos donantes de electrones externos conocidos en la técnica son compuestos de organosilicio que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR₂, que tienen silicio como átomo central, en los que R es comúnmente un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Dichos compuestos se describen en la patente de EE. UU. n.^{os} 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.

50 [0005] El documento WO03014167 usa compuestos de organosilicio cíclicos que contienen un heteroátomo como un donante de electrones externo en un sistema catalizador para preparar polipropileno con un índice de fluidez de fundición (MFR) más alto. El silicio se intercala en un sistema de anillos, en el que solo está presente un heteroátomo. Se afirma que el polímero de propileno preparado usando organosilano G con una pureza de un 96 % como un donante de electrones externo tiene una distribución estrecha de pesos moleculares. No se presentan datos de distribución de pesos moleculares para los polímeros de propileno preparados usando otros organosilanos puros (pureza > 95 %) como donantes de electrones externos.

60 [0006] Para determinadas aplicaciones, son deseables polímeros con una distribución más amplia de pesos moleculares. Dichos polímeros tienen una viscosidad en fundido más baja a velocidades de cizalla altas. Muchos procedimientos de fabricación de polímeros que funcionan con velocidades de cizalla altas, tales como moldeo por inyección, película orientada y fibras aglomeradas por termofusión, se podrían beneficiar de un producto de viscosidad más baja, lo que mejora las velocidades de producción y reduce los costes energéticos. Los productos con rigidez más alta, medidos mediante el módulo de flexión, son importantes para los productos de película, extruidos y moldeados por inyección, puesto que las piezas fabricadas se pueden calibrar a la baja, de modo que se necesite menos material para mantener las propiedades del

producto. La distribución ancha de pesos moleculares es uno de los contribuyentes importantes para lograr la rigidez alta de los materiales poliméricos. Por lo tanto, puede ser ventajoso adaptar los sistemas catalizadores de la polimerización para obtener polímeros con una distribución más amplia de pesos moleculares.

5 **[0007]** Los procedimientos se describen en los documentos JP-A-63-245408, JP-A-2-232207 y JP-A-4-370103 para la preparación de polímeros con una distribución amplia de pesos moleculares obtenidos polimerizando propileno en varios números de recipientes de polimerización o mediante polimerizaciones en múltiples etapas. Sin embargo, los funcionamientos divulgados son complicados, con una eficacia de producción baja, y la estructura polimérica y la calidad del producto son difíciles de controlar.

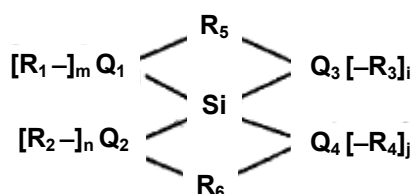
10 **[0008]** Ha habido continuos esfuerzos para adaptar los sistemas catalizadores de la polimerización para potenciar las características de extrusión/procesamiento de la resina por medio del ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares de los polímeros a través de la utilización de tipos particulares de sistemas donantes de electrones externos. La patente de EE. UU. n.º 6.376.628 enseña compuestos de bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano. La patente de EE. UU. n.º 6,800,703 enseña compuestos de viniltrimetoxisilano o dicitclohexildimetoxisilano como donantes de electrones externos para producir polipropileno con una distribución ancha de pesos moleculares. La publicación de la solicitud de patente de EE. UU. 20060252894 divulga el uso de sistemas donantes mixtos que comprenden compuestos de silano diferentes para producir polipropileno con una distribución ensanchada de pesos moleculares.

20 **[0009]** Existe una necesidad continua de desarrollar sistemas catalizadores que se puedan usar para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, con una distribución ensanchada de pesos moleculares. Además de una distribución ensanchada de pesos moleculares, los sistemas catalizadores deseados también deben ofrecer una buena actividad de polimerización y una respuesta frente al hidrógeno. Además, los sistemas catalizadores también deben ofrecer una ventana de funcionamiento estable y amplia para controlar la isotacticidad de los polímeros resultantes basándose en el requisito de aplicación del usuario final.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 **[0010]** La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que se pueden emplear como un donante de electrones para sistemas catalizadores de la polimerización, a sistemas catalizadores de la polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como un donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas catalizadores de la polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tengan una distribución ensanchada de pesos moleculares, empleando los sistemas catalizadores de la polimerización.

40 **[0011]** De acuerdo con diversos aspectos de la misma, la presente invención se refiere a un sistema catalizador para la polimerización o copolimerización de una alfa-olefina que comprende un componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido, un componente cocatalizador y un componente donante de electrones que comprende al menos un compuesto de organosilicio cíclico de la fórmula:



45 en la que Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P; en la que R₁, R₂, R₃ y R₄, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo con respecto a Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄, respectivamente; en la que i, j, m y n son independientemente 0-3; y en la que R₅ y R₆, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un grupo puente con una longitud de cadena principal entre sus dos heteroátomos respectivos Q₁ y Q₃ y Q₂ y Q₄, respectivamente, que es de 1-8 átomos, en la que la cadena principal de dicho grupo puente se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Se describe una composición que contiene un compuesto del compuesto de organosilicio cíclico de la fórmula mencionada anteriormente. De acuerdo con 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 mencionada anteriormente.

55 **[0012]** Los rasgos y las ventajas de la presente invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Aunque se pueden hacer numerosos cambios por los expertos en la técnica, dichos cambios están dentro del espíritu de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**[0013]**

5 La figura 1 muestra el espectro de masas del producto obtenido de acuerdo con los procedimientos del ejemplo 1A.

La figura 2 muestra el espectro de RMN de ^1H del producto obtenido de acuerdo con los procedimientos del ejemplo 1A.

10 La figura 3 muestra los cromatógrafos de GPC de productos obtenidos de acuerdo con los procedimientos del ejemplo 9B y el ejemplo comparativo 1.

15 La figura 4 muestra los cromatógrafos de GPC de productos obtenidos de acuerdo con los procedimientos del ejemplo 17 y el ejemplo comparativo 2.

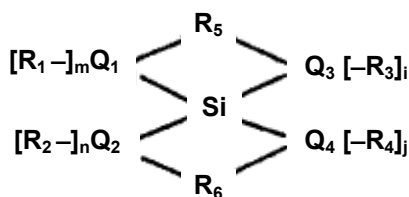
DESCRIPCIÓN DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN PREFERENTES

20 **[0014]** La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio cíclicos que se pueden emplear como un donante de electrones para sistemas catalizadores de la polimerización, a sistemas catalizadores de la polimerización que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos como un donante de electrones, a procedimientos de preparación de los sistemas catalizadores de la polimerización y a procedimientos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que tengan una distribución ensanchada de pesos moleculares, empleando los sistemas catalizadores de la polimerización.

25 **[0015]** De acuerdo con diversos modos de realización, se divulga una clase de compuestos de organosilicio, que son útiles como donantes de electrones en sistemas catalizadores de la polimerización para la producción de poliolefinas, particularmente polipropileno. Estos compuestos de organosilicio se pueden usar como un donante de electrones interno o bien como un donante de electrones externo. Preferentemente, se usan estos compuestos de organosilicio como un donante de electrones externo. Los sistemas catalizadores de la polimerización de la presente invención que emplean los compuestos de organosilicio cíclicos 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.

35 **[0016]** Los compuestos de organosilicio usados en la presente invención se pueden usar en solitario, como un constituyente único en un componente donante de electrones del sistema catalizador, o se pueden usar en combinación con uno o más de otros compuestos, como un componente donante de electrones del sistema catalizador. Si se usa más de un compuesto como el componente donante de electrones, uno o más de los constituyentes pueden ser los compuestos de organosilicio usados en la presente invención.

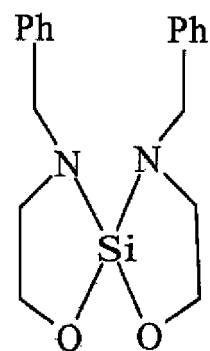
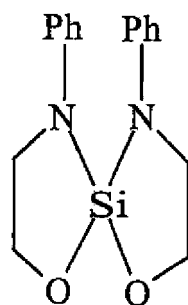
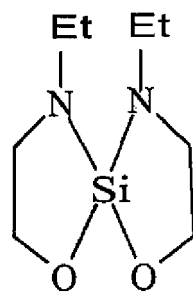
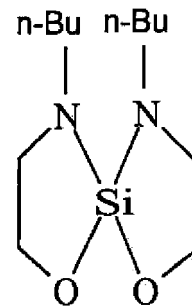
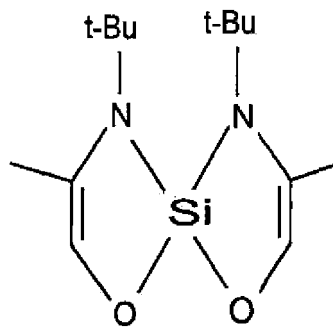
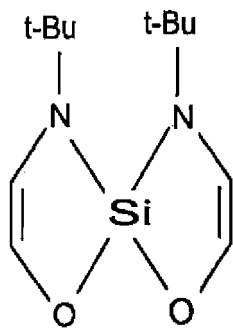
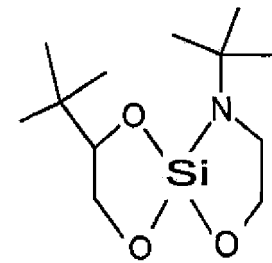
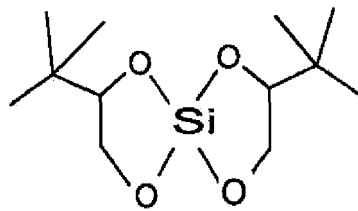
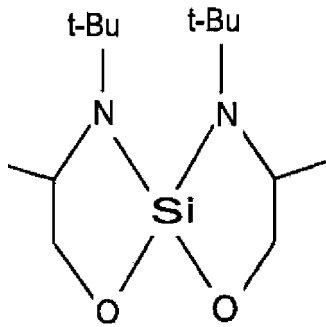
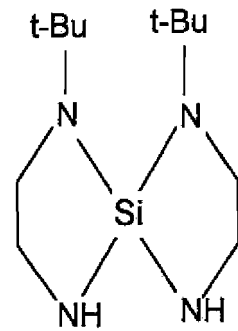
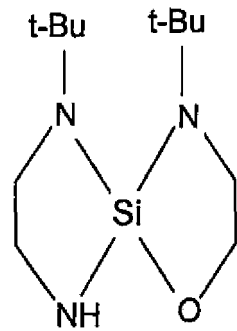
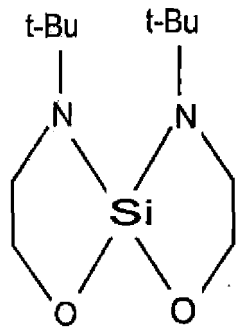
40 **[0017]** Los compuestos de organosilicio usados en la presente invención que se pueden usar como donantes de electrones en sistemas catalizadores de la polimerización están representados por la fórmula 1:

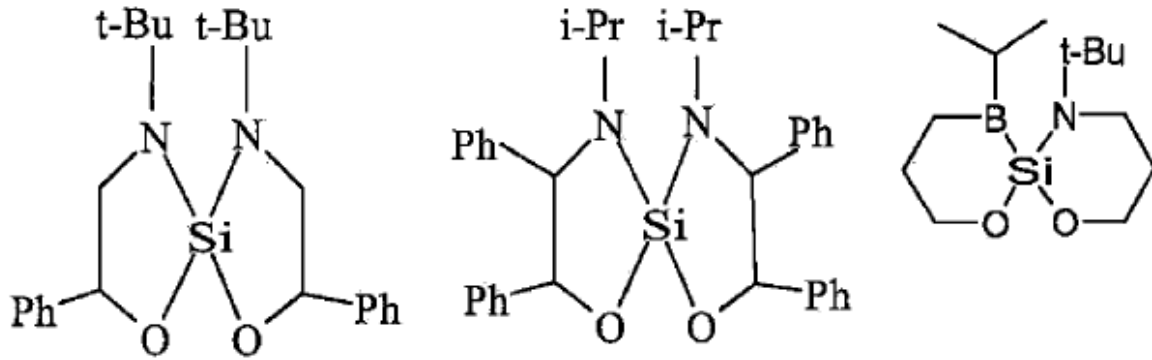
**Fórmula 1**

45 **[0018]** Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 pueden ser idénticos o diferentes, y son cada uno heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, Si, B y P. En modos de realización preferentes de la presente invención, dichos Q_1 y Q_2 en la fórmula 1, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan de N, O, Si o B. En modos de realización preferentes de la presente invención, dichos Q_3 y Q_4 en la fórmula 1, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan de N u O.

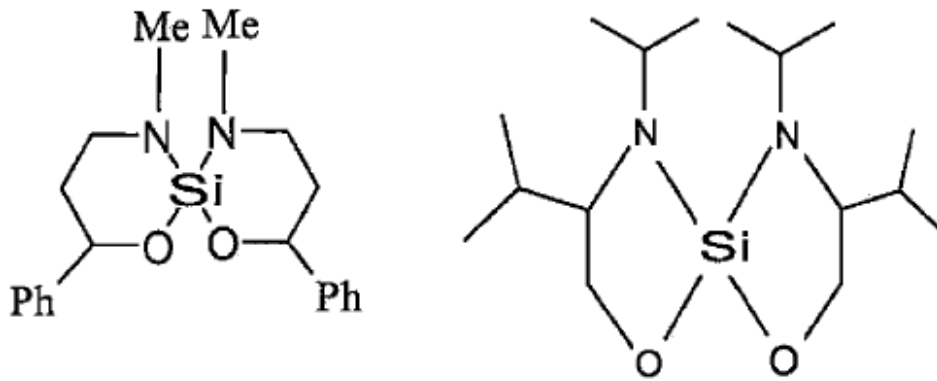
50 **[0019]** R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno sustituyentes basados en hidrocarburo con respecto a Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 , respectivamente. Los subíndices i, j, m y n son independientemente de 0 a 3, que un experto en la técnica que disponga del beneficio de esta divulgación los reconozca dependerá del estado de valencia de Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 . La longitud y estructura de los grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 no se limitan generalmente. En modos de realización preferentes de la presente invención, dichos R_3 y R_4 son grupos pequeños, tales como hidrógeno, metilo, o etilo. En modos de realización preferentes de la presente invención, al menos uno de dichos R_1 y R_2 es un grupo más grande, tal como isopropilo, isobutilo y t-butilo.

- 5 **[0020]** R₅ y R₆ pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo puente con una longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q₁ y Q₃ y Q₂ y Q₄, respectivamente, que es desde 1-8 átomos "Longitud de cadena principal" en este contexto se refiere a los átomos que están en el enlace directo entre los dos heteroátomos Q₁ y Q₃ y Q₂ y Q₄, respectivamente. Por ejemplo, si -CH₂- o -CH₂-CH₂- es el grupo puente, entonces, la longitud de cadena principal asociada es de uno y dos átomos, respectivamente, haciendo referencia a los átomos de carbono que proporcionan el enlace directo entre los dos heteroátomos. Igualmente, si el grupo puente tiene la estructura iso, CH₃CHCH₂, entonces, la longitud de cadena principal asociada también es de dos átomos.
- 10 **[0021]** La cadena principal del grupo puente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Preferentemente, la cadena principal del grupo puente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, con o sin insaturación. El grupo puente puede tener uno o más sustituyentes C₁-C₂₀ (o cadenas laterales) que se extienden fuera de la cadena principal. Los sustituyentes pueden ser lineales o ramificados y pueden estar saturados o insaturados. Igualmente, los sustituyentes pueden comprender radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.
- 15 **[0022]** Uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno de R₁, R₂, R₃, R₄ y los grupos puente R₅ y R₆, incluyendo cualquier sustituyente de los mismos, se puede reemplazar por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de N, O, S, Si, B, P y halógeno.
- 20 **[0023]** En diversos modos de realización de la presente invención, dos o más de dichos R₁, R₂, R₃, R₄, grupo puente R₅ y grupo puente R₆ se pueden enlazar para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos, saturados o insaturados.
- 25 **[0024]** En modos de realización preferentes de la presente invención, uno o ambos de dichos R₅ y R₆ en la fórmula 1, que pueden ser idénticos o diferentes, son grupos puente con una longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q₁ y Q₃ o Q₂ y Q₄, respectivamente, que es desde 2 a 4 átomos.
- 30 **[0025]** Los ejemplos de compuestos de organosilicio de estructura de anillo adecuados de fórmula 1 incluyen, pero no se limitan a:

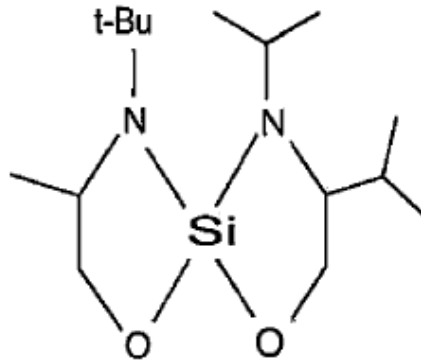




5

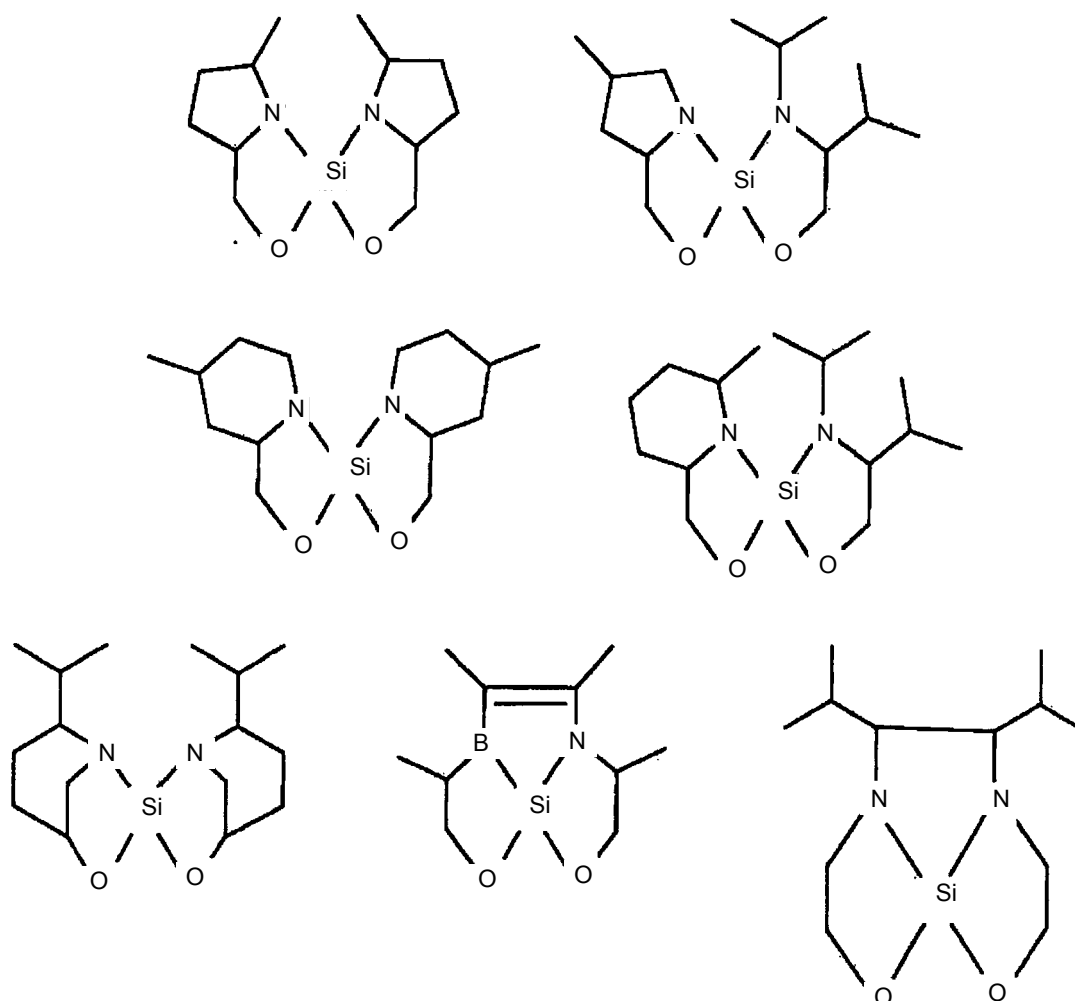


10



[0026] Los ejemplos de compuestos de organosilicio de estructura de anillo adecuados de fórmula 1, en la que dos o más de dichos R₁, R₂, R₃, R₄, grupo puente R₅ y grupo puente R₆ se enlazan para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos, saturados o insaturados, que incluyen, pero no se limitan a:

15



5 Los compuestos de organosilicio usados en la presente invención se usan como un componente en sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Excepto por la inclusión de los compuestos de organosilicio usados en la presente invención, los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta, y los procedimientos para preparar dichos sistemas catalizadores, que se pueden emplear de acuerdo con los diversos modos de realización de la presente invención, no se limitan generalmente. Los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta típicos y aceptables que se pueden usar de acuerdo con la presente invención comprenden (a) un componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido y (b) un componente cocatalizador. De acuerdo con los diversos modos de realización de la presente invención, se usa al menos un compuesto de organosilicio de acuerdo con la presente invención como un donante de electrones en el sistema catalizador de tipo Ziegler-Natta. Como se divulga previamente en el presente documento, estos compuestos de organosilicio se pueden usar como un donante de electrones interno o bien como un donante de electrones externo. Preferentemente, se usan estos compuestos de organosilicio como (c) un donante de electrones externo.

[0027] El componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido preferente (a) incluye componentes catalizadores sólidos que comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y un compuesto donante de electrones interno soportado sobre un soporte de dihaluro de magnesio anhidro. Dicho componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido preferente (a) incluye componentes catalizadores sólidos que comprenden un tetrahaluro de titanio. Un tetrahaluro de titanio preferente es TiCl_4 . También se pueden usar haluros de alcoxi.

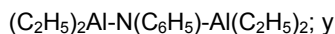
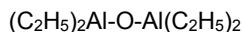
[0028] Los compuestos donantes de electrones internos aceptables para la preparación del componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido (a) no se limitan generalmente e incluyen, pero no se limitan a, ésteres alquílicos, arílicos y cicloalquílicos de ácidos aromáticos, en particular, los ésteres alquílicos del ácido benzoico y ácido ftálico y sus derivados. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen benzoato de etilo, benzoato de n-butilo, p-toluato de metilo, p-metoxibenzoato de metilo y ftalato de diisobutilo. También se pueden usar otros donantes de electrones internos comunes, incluyendo éteres alquílicos o alquilarílicos, cetonas, mono o poliaminas, aldehídos y compuestos de P, tales como fosfinas y fosforamidas. Finalmente, los compuestos de organosilicio usados en la presente invención también se pueden emplear como donantes electrónicos internos.

[0029] Los dihaluros de magnesio anhidros aceptables que forman el soporte del componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido (a) son los dihaluros de magnesio en forma activa que se conocen bien en la técnica. Dichos dihaluros de magnesio se pueden preactivar, se pueden activar *in situ* durante la titanación, se pueden formar *in situ* a partir de un compuesto de magnesio, que pueda formar dihaluro de magnesio cuando se trate con un compuesto de metal de transición que contenga halógeno adecuado y, entonces, activado. Los dihaluros de magnesio preferentes son dicloruro de magnesio y dibromuro de magnesio. El contenido de agua de los dihaluros es generalmente menos de un 1 % en peso.

[0030] El componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido (a) se puede preparar mediante diversos procedimientos. Uno de dichos procedimientos consiste en moler conjuntamente el dihaluro de magnesio y el compuesto donante de electrones interno hasta que el producto muestre un área superficial más alta de 20 m²/g y luego haciendo reaccionar el producto molido con el compuesto de Ti. Otros procedimientos de preparación del componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido (a) se divulgan en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.220.554; 4.294.721; 4.315.835; 4330.649; 4.439.540; 4.816.433; y 4.978.648. Estos procedimientos se incorporan en el presente documento por referencia.

[0031] En un componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido típico (a), la proporción molar entre el dihaluro de magnesio y el compuesto de titanio halogenado está entre 1 y 500 y la proporción molar entre dicho compuesto de titanio halogenado y el donante de electrones interno está entre 0,1 y 50.

[0032] El componente cocatalizador preferente (b) incluye 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 aluminio-dialquilo, tales como hidruro dietílico de aluminio. Otro componente cocatalizador aceptable (b) incluye compuestos que contienen dos o más átomos de aluminio enlazados entre sí a través de heteroátomos, tales como:



[0033] Los procedimientos de polimerización de olefinas que se pueden usar de acuerdo con la presente invención no se limitan generalmente. Por ejemplo, los componentes catalizadores (a), (b) y (c), cuando se emplean, se pueden añadir al reactor de polimerización simultánea o secuencialmente. Es preferente mezclar en primer lugar los componentes (b) y (c) y, entonces, poner en contacto la mezcla resultante con el componente (a) antes de la polimerización.

[0034] El monómero de olefina se puede añadir antes de, con, o después de la adición del sistema catalizador de tipo Ziegler-Natta al reactor de polimerización. Es preferente añadir el monómero de olefina después de la adición del sistema catalizador de tipo Ziegler-Natta.

[0035] El peso molecular de los polímeros se puede controlar mediante procedimientos conocidos, preferentemente usando hidrógeno. Con los catalizadores producidos de acuerdo con la presente invención, el peso molecular se puede controlar adecuadamente con hidrógeno cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, desde aproximadamente 30 °C a aproximadamente 105 °C. Este control del peso molecular se puede evidenciar mediante un cambio positivo medible del índice de fluidez (MFR).

[0036] Las reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo en procedimientos en suspensión, en fase líquida o gaseosa, o en una combinación de procedimientos en fase líquida y gaseosa usando reactores separados, todos los cuales se pueden hacer por lotes o de manera continua. La poliolefina se puede obtener directamente a partir del procedimiento en fase gaseosa, u obtenerse mediante aislamiento y recuperación del disolvente a partir del procedimiento en suspensión, de acuerdo con procedimientos conocidos convencionalmente.

[0037] No hay restricciones particulares en 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 polimerización, concentración de monómeros, etc. La temperatura de polimerización es generalmente desde 40-90 °C y la presión de polimerización es generalmente de 1 atmósfera o más alta.

[0038] Los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta de la presente invención se pueden poner en contacto previamente con cantidades pequeñas de monómero de olefina, bien conocido en la técnica como prepolimerización, en un disolvente hidrocarbonado a una temperatura de 60 °C o más baja durante un tiempo suficiente para producir una cantidad de polímero desde 0,5 a 3 veces el peso del catalizador. Si se hace dicha prepolimerización en un monómero líquido o gaseoso, la cantidad de polímero resultante es generalmente hasta 1000 veces el peso del catalizador.

[0039] Los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta de la presente invención son útiles en la polimerización de olefinas, incluyendo, pero sin limitarse a, homopolimerización y copolimerización de alfa-olefinas. Las α -olefinas adecuadas que se pueden usar en un procedimiento de polimerización de acuerdo con la presente invención incluyen olefinas de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es H o alquilo C_{1-10} lineal o ramificado, tal como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1. Aunque los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta de la presente invención se pueden emplear en procedimientos en los que se polimeriza etileno, es más deseable emplear los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta de la presente invención en procedimientos en los que se polimerizan polipropileno u olefinas superiores. Son preferentes los procedimientos que implican la homopolimerización o copolimerización de propileno.

[0040] Para facilitar una mejor comprensión de la presente invención, se facilitan los siguientes ejemplos de determinados aspectos de algunos modos de realización. En ningún caso se deben interpretar los siguientes ejemplos para limitar o definir todo el alcance de la invención.

15 EJEMPLOS

[0041] Los componentes catalizadores y las propiedades de los polímeros en los ejemplos se midieron de acuerdo con los siguientes procedimientos:

20 Se usaron RMN de ^1H y CG/EM para caracterizar los compuestos de organosilano.

[0042] Los análisis de compuestos de organosilicio se realizaron mediante CG/EM (cromatografía de gases con espectrometría de masas) con el programa informático Chemstation G1701BA versión B.01.00 para el tratamiento de los datos.

[0043] Los instrumentos usados en los análisis se enumeran como sigue:

30 Cromatografía de gases: Agilent 5890 Series II Plus
 Inyector: Agilent 7673 Auto Inyector
 Detector de espectros de masas: Agilent 5989B

[0044] La columna fue una Phenomenex ZB-5ms con polisilarileno al 5 % y polidimetilsiloxano al 95 % con dimensiones de 30 metros de longitud, 0,25 mm de DI y 1,00 micrómetros de espesor de película. Las condiciones cromatográficas fueron como sigue: temperatura de entrada de CG de 250 °C; programa de temperatura de 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; caudal de columna de 1,0 ml/min; un caudal fraccionado de 1:75; volumen de inyección de 1,0 microlitro; e intervalo de barrido de espectro de masas 50-650 uma. Se obtuvieron los espectros de masas a partir del modo TIC (cromatograma de iones totales) después de la separación por CG.

[0045] Se usaron los siguientes procedimientos analíticos para caracterizar el polímero.

[0046] Insolubles en heptano (IH): los residuos de PP después de extraer con heptano hirviendo durante 6 horas.

[0047] Índice de fluidez: ASTM D-1238, determinado a 230 °C, bajo la carga de 2,16 kg.

[0048] Pf: ASTM D-3417, determinado mediante DSC (fabricante: TA Instrument, Inc.; modelo: DSC Q1000).

[0049] Peso molecular (M_n y M_w): el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de los polímeros se obtuvieron mediante cromatografía de permeación en gel en el sistema Waters 2000GPCV usando columnas de Polymer Labs Plgel 10 um MIXED-B LS de 300x7,5 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 poliméricas se calentaron a 150 °C durante dos horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros. Se uso calibración estándar externa de los patrones de poliestireno para calcular el peso molecular.

[0050] Las muestras para las pruebas a continuación se moldearon por inyección de acuerdo con las condiciones especificadas en ASTM-4101.

60 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 entalla a 73 °F: ASTM D-256. TDC a 66 psi: ASTM D-648. Dureza Rockwell: ASTM D-785

[0051] A menos que se indique de otro modo, todas las reacciones se realizaron en una atmósfera inerte.

65 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE ORGANOSILICIO

Ejemplo 1A

[0052] Este ejemplo ilustra un compuesto de organosilicio usado de acuerdo con la presente invención y un procedimiento de preparación del mismo.

Preparación de 4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano.

[0053] Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,08 mol, al 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-butillitio (100 ml de una solución 1,6 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. Entonces, se retiró el baño de hielo-agua y se mantuvo la mezcla de reacción en agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente.

[0054] Mientras se agitaba, en un matraz de 500 ml que contenía 100 ml de heptano (anhidro, de Aldrich) enfriado mediante un baño de hielo, se añadieron la mezcla de reacción preparada anteriormente y SiCl_4 (0,04 mol, al 99 %, de Aldrich) disueltos en 100 ml heptano respectivamente al mismo tiempo durante un periodo de aproximadamente 60 minutos y se agitó la mezcla de reacción resultante durante otros 30 minutos. Entonces, se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción resultante se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Entonces, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción resultante se mantuvo en reposo durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La solución clara de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para retirar los constituyentes del disolvente, tal como THF, y posteriormente se disolvió en cera de parafina fundida y se destiló y purificó para recuperar el producto objetivo. El producto objetivo era un líquido con aspecto transparente e incoloro, que tenía una pureza por CG de un 97 %. El producto objetivo se identificó mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, cuyo espectro de masas se muestra en la fig. 1 y la RMN de ^1H se muestra en la fig. 2.

Ejemplo 1B

[0055] Este ejemplo ilustra otro procedimiento de preparación de 4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano.

Preparación de 4,9-di-terc-butil-1,5-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano.

[0056] Se disolvió 2-(terc-butilamino)etanol (0,125 mol, al 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-butillitio (100 ml de una solución 2,5 M en hexanos, de Aldrich) durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. Entonces, se retiró el baño de hielo-agua y se agitó la mezcla de reacción durante 20 minutos a temperatura ambiente.

[0057] Se añadió la mezcla de reacción preparada anteriormente a un matraz de 500 ml que contenía una mezcla en agitación de 9,5 g de ortosilicato de tetrametilo (al 99 %, de Aldrich), 120 ml de heptano y 120 ml de THF durante un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente. Luego, la temperatura de reacción se elevó a 50 °C con un baño de aceite. Se llevó a cabo la reacción a 50 °C durante 5 horas en agitación. Entonces, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción resultante se mantuvo en reposo a temperatura ambiente durante la noche para precipitar el subproducto sólido. La solución clara de sobrenadante se transfirió a un matraz y se condensó a presión reducida para retirar los constituyentes del disolvente, tal como THF, y posteriormente se disolvió en cera de parafina fundida y se destiló y purificó para recuperar el producto objetivo. El producto objetivo era un líquido con aspecto transparente e incoloro, que tiene una pureza por CG de un 97 %.

Ejemplos 2 a 8

[0058] El procedimiento y los ingredientes del ejemplo 1A se repitieron excepto que se reemplazó 2-(terc-butilamino)etanol por los compuestos químicos $[\text{RNH}-(\text{CR}^1\text{R}^2)_n\text{-OH}]$ mostrados en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	$\text{RNH}-(\text{CR}^1\text{R}^2)_n\text{-OH}$	Producto final
2	2-(butilamino)etanol	4,9-dibutil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano
3	2-(etilamino)etanol	4,9-dietil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano
4	N-feniletanolamina	4,9-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano
5	N-benciletanolamina	4,9-dibencil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano
6	Alcohol α -[2-(metilamino)etil]bencílico	5,11-dimetil-2,8-difenil-1,7-dioxa-5,11-diaza-6-sila-espiro[5.5]undecano

7	(R)-(-)-2-terc-butilamino-1-feniletanol	4,9-di-terc-butyl-2,7-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano
8	2-(isopropilamino)-1,2-difeniletanol	4,9-diisopropil-2,3,7,8-tetrafenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano

EJEMPLOS DE POLIMERIZACIÓN

Ejemplo 9A

[0059] Se usó un reactor de 2 litros a escala de sobremesa. El reactor se precalentó en primer lugar a al menos 100 °C con una purga de nitrógeno para retirar el oxígeno y la humedad residual. Luego, el reactor se enfrió a 50 °C.

[0060] En nitrógeno, se introdujo 1 litro de hexano seco en el reactor. Cuando la temperatura del reactor era de aproximadamente 50 °C, se añadieron 2,5 ml de solución de trietilo de aluminio-hexano (1,0 M), 0,8 ml de solución de 4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano-heptano (0,25 M) y, entonces, 30 mg de catalizador Toho 53-009 (disponible de Toho Catalyst Ltd.) al reactor. Se inició la agitación y la presión del reactor se elevó a 28,5 psig a 50 °C introduciendo nitrógeno, 8 psig. Se inyectó hidrógeno en un recipiente de 150 cc en el reactor con propileno.

[0061] Entonces, se elevó la temperatura del reactor a 70 °C. La presión del reactor total se elevó a y se controló a 90 psig introduciendo continuamente propileno en el reactor y se dejó que la polimerización continuara durante 1 hora. Después de la polimerización, el reactor se aireó para reducir la presión a 0 psig y la temperatura del reactor se enfrió a 50 °C.

[0062] Entonces, se abrió el reactor. Se añadieron 500 ml de metanol al reactor y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos y, entonces, se filtró para obtener el producto polimérico. El polímero obtenido se secó al vacío a 80 °C durante 6 horas. Se evaluó el polímero frente al índice de fluidez (MFR), porcentaje de insolubles en heptano (% de IH), distribución de pesos moleculares (Mw/Mn). También se midió la actividad del catalizador (AC). Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo 9B

[0063] La polimerización se realizó de la misma manera que en el ejemplo 9A, excepto que se cambió la cantidad de 4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano (0,25 M en heptano) a 1,6 ml. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo 9C

[0064] La polimerización se realizó de la misma manera que en el ejemplo 9A, excepto que se cambió la cantidad de 4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano (0,25 M en heptano) a 3,2 ml. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo comparativo 1

[0065] La polimerización se realizó de la misma manera que en el ejemplo 9A, excepto que se reemplazó el silano 4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano por isobutilisopropildimetoxisilano (IBIP). Los resultados se muestran en la tabla 2 y la figura 3.

Tabla 2

Ejemplo	Compuestos de organosilicio (0,25 M)	AC (gPP/gCat.h)	MFR (g/10 min)	IH (%)	Mw/Mn
Ej. 9A	4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano (0,8 ml)	4680	1,6	95,9	6,3
Ej. 9B	4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano (1,6 ml)	4532	1,5	96,7	6,8
Ej. 9C	4,9-di-terc-butyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano (3,2 ml)	3831	1,0	97,2	6,7
Comp.Ej.1	IBIP (0,8 ml)	4650	3,4	97,8	4,8

Ejemplos 10 a 16

[0066] La polimerización se realizó de la misma manera que en el ejemplo 9A, excepto que se reemplazó 4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano por los compuestos de organosilicio como se muestra en la tabla 1. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

5

Tabla 3

Ejemplo	Compuestos de organosilicio	AC (gPP/gCat.h)	MFR (g/10 min)	IH (%)	Pm/Mn
Ej. 10	4,9-dibutil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	1675	3,4	93,9	6,3
Ej. 11	4,9-dietil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	953	2,7	93,5	6,3
Ej. 12	4,9-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	1063	2,4	92,4	6,1
Ej. 13	4,9-dibencil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	1207	2,4	91,7	6,3
Ej. 14	5,11-dimetil-2,8-difenil-1,7-dioxa-5,11-diaza-6-sila-espiro[5.5]undecano	1430	2,8	92,6	6,5
Ej. 15	4,9-di-terc-butil-2,7-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	2363	3,2	92,1	6,1
Ej. 16	4,9-diisopropil-2,3,7,8-tetrafenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	1146	2,65	93,1	6,2

Ejemplo 17

10 **[0067]** Se usó un reactor de 10 litros. El reactor se purgó con nitrógeno a 90 °C durante 1 hora, y, entonces, se enfrió a 30 °C. El reactor se aspiró para retirar el nitrógeno. Entonces, se alimentaron 3,6 kg de propileno, 20,2 litros de hidrógeno, 50 ml de solución de trietilo de aluminio-hexano (0,6 M) y 4,5 ml de solución de 4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano-heptano (0,5 M) en el reactor de 10 litros. Se inició la agitación. Luego, se inyectaron 60 mg de catalizador Lynx 1010 (disponible de BASF Catalyst LLC) en un tubo conectado al reactor de 15 10 litros en el reactor con 0,2 kg de propileno líquido. Se llevó a cabo la prepolimerización a 30 °C durante 15 horas. Entonces, se elevó la temperatura a 80 °C durante un periodo de 10 minutos y se efectuó la polimerización a esta temperatura durante 1 hora. Después de la polimerización, el propileno sin reaccionar se aireó y la temperatura del reactor se bajó a temperatura ambiente.

20 **[0068]** El polímero en polvo obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos en la etapa de granulación. La granulación se llevó a cabo con la adición de aditivos usando una extrusora de doble husillo ZSK 30 de Werner & Pfleiderer a una temperatura de fusión de 230 °C. La composición polimérica obtenida contenía un 0,035 % en peso de un antioxidante (nombre comercial: Anox 20, de Chemtura Corporation), un 0,075 % en peso de un antioxidante (nombre comercial: Anox BB021, de Chemtura Corporation) y un 0,1 % en peso de estearato de calcio (de Baerloch USA). Las propiedades de la composición polimérica se muestran en la tabla 4 y la fig. 4. Los datos se determinaron sobre la composición polimérica después de la adición de aditivos y granulación o sobre muestras de prueba producidas a partir de la misma. También se midió la actividad del catalizador (AC) y se muestra en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 2

30 **[0069]** La polimerización se realizó de la misma manera que en el ejemplo 17, excepto que el hidrógeno añadido fue de 7,1 litros y el silano 4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano se reemplazó por ciclohexilmetildimetoxisilano (donante C). Los resultados se muestran en la tabla 4 y la fig. 4.

35

Tabla 4

N.º de ejemplo	Ej. 17	Ej. Comp. 2
Donante	4,9-di-terc-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano	Donante C
Actividad (gPP/gCat.)	24500	23000
Pm/Mn	6,9	4,1
MI (g/10min)	6,1	6,2
Módulo de flexión (Kpsi)	229	213
Resistencia a la tracción en el	5393	5294

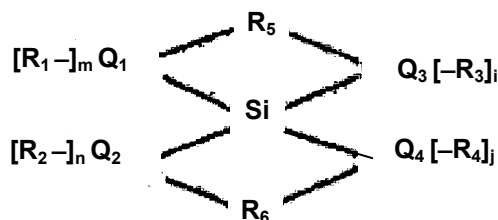
punto de fluencia (psi)		
Resistencia al impacto (ft lb/in)	0,6	0,5
Alargamiento en el punto de fluencia (%)	8	8
Dureza Rockwell	105	105
TDC a 66 psi, °C	117,1	107,4
Pf (°C)	166,1	164,0
Temp. de cristalización, C	121,6	117,1

5 **[0070]** Por lo tanto, la presente invención está bien adaptada para alcanzar los fines y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a la misma. Los modos de realización particulares divulgados anteriormente son solamente ilustrativos, puesto que la presente invención se puede modificar y poner en práctica de maneras diferentes, pero equivalentes, evidentes para los expertos en la técnica que dispongan del beneficio de las enseñanzas en el presente documento. Además, no se pretende ninguna limitación a los detalles de construcción o diseño mostrados en el presente documento, distinta a las descritas en las reivindicaciones a continuación. Por lo tanto, es evidente que los modos de realización ilustrativos particulares divulgados anteriormente se puedan alterar o modificar y todas dichas variaciones se consideran dentro del alcance y espíritu de la presente invención. Siempre que se divulgue 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 usa en las reivindicaciones, se definen en el presente documento como que significan uno o más de uno de los elementos que introducen.

10

REIVINDICACIONES

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



en la que Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 son cada uno un heteroátomo seleccionado independientemente del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P;

en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo con respecto a Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 , respectivamente;

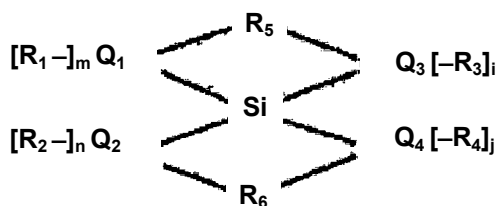
en la que i , j , m y n son independientemente 0-3; y

en la que R_5 y R_6 son independientemente cada uno un grupo puente con una longitud de cadena principal entre sus dos heteroátomos respectivos Q_1 y Q_3 y Q_2 y Q_4 , respectivamente, que es de 1-8 átomos,

en la que la cadena principal de dicho grupo puente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos.

2. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos uno de los grupos puente comprende un sustituyente C_1 - C_{20} lineal o ramificado.
3. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que uno o más de los átomos de carbono y átomos de hidrógeno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 o R_6 se reemplaza por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de N, O, S, Si, B, P y halógeno.
4. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dos o más de dichos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se enlazan para formar un anillo monocíclico o policíclico, saturado o insaturado.
5. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q_1 y Q_3 del grupo puente R_5 es desde 2 a 4 átomos.
6. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q_2 y Q_4 del grupo puente R_6 es desde 2 a 4 átomos.
7. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_1 en la fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste en N, O, Si y B.
8. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_2 en la fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste en N, O, Si y B.
9. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_3 en la fórmula 1 es oxígeno.
10. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_3 en la fórmula 1 es nitrógeno.
11. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_4 en la fórmula 1 es oxígeno.
12. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho heteroátomo Q_4 en la fórmula 1 es nitrógeno.
13. Un procedimiento para polimerizar una alfa-olefina que comprende polimerizar una alfa-olefina en presencia

de un componente catalizador de tipo Ziegler-Natta sólido, un componente cocatalizador y un componente donante de electrones que comprende al menos un compuesto de organosilicio cíclico de la fórmula:



- 5 en la que Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄ son cada uno un heteroátomo seleccionado independientemente del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, P;
- 10 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente cada uno un sustituyente basado en hidrocarburo con respecto a Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄, respectivamente;
- en la que i, j, m y n son independientemente 0-3; y
- 15 en la que R₅ y R₆ son independientemente cada uno un grupo puente con una longitud de cadena principal entre sus dos heteroátomos respectivos Q₁ y Q₃ y Q₂ y Q₄, respectivamente, que es de 1-8 átomos,
- 20 en la que la cadena principal de dicho grupo puente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos.
- 25 **14.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que uno o más de los átomos de carbono y átomos de hidrógeno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ se reemplaza por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de N, O, S, Si, B, P y halógeno.
- 15.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dos o más de dichos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ se enlazan para formar un anillo monocíclico o policíclico, saturado o insaturado.
- 30 **16.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q₁ y Q₃ del grupo puente R₅ es desde 2 a 4 átomos.
- 17.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha longitud de cadena principal entre los dos heteroátomos Q₂ y Q₄ del grupo puente R₆ es desde 2 a 4 átomos.

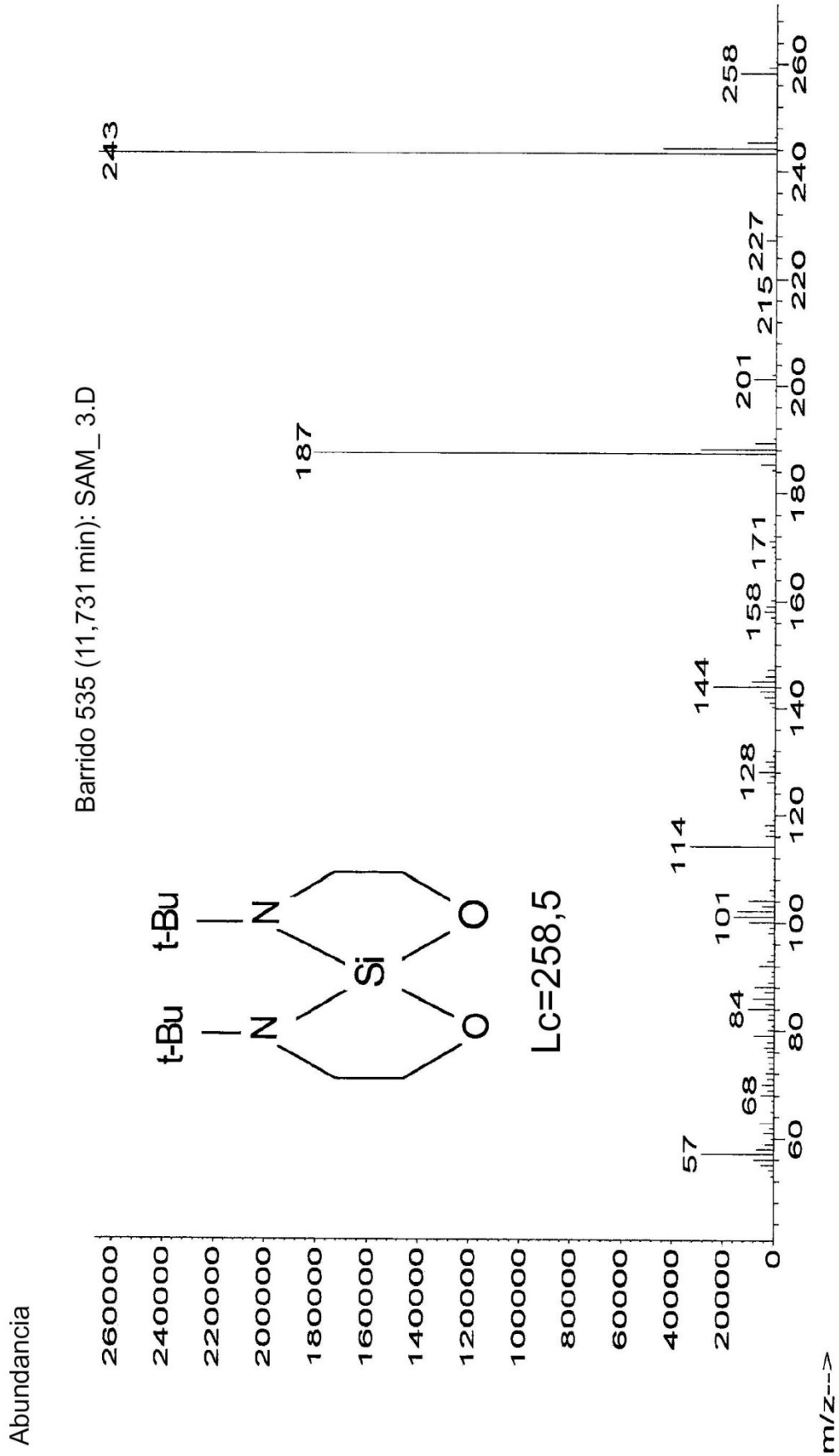


Fig. 1. Espectro de CG/EM del compuesto de silano preparado en el ejemplo 1A

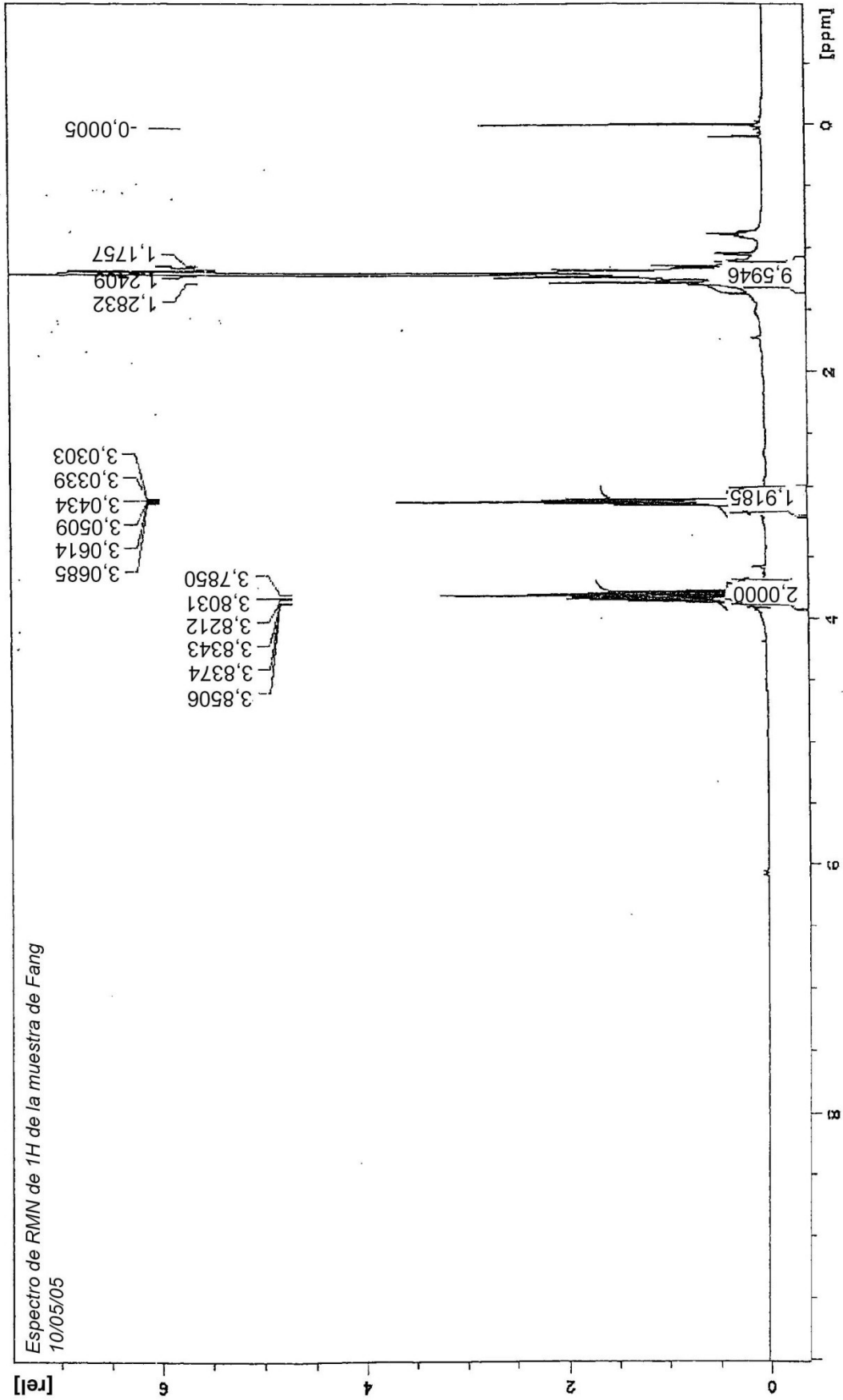


Fig.2. Espectro de RMN de 1H del compuesto de silano preparado en el ejemplo 1A

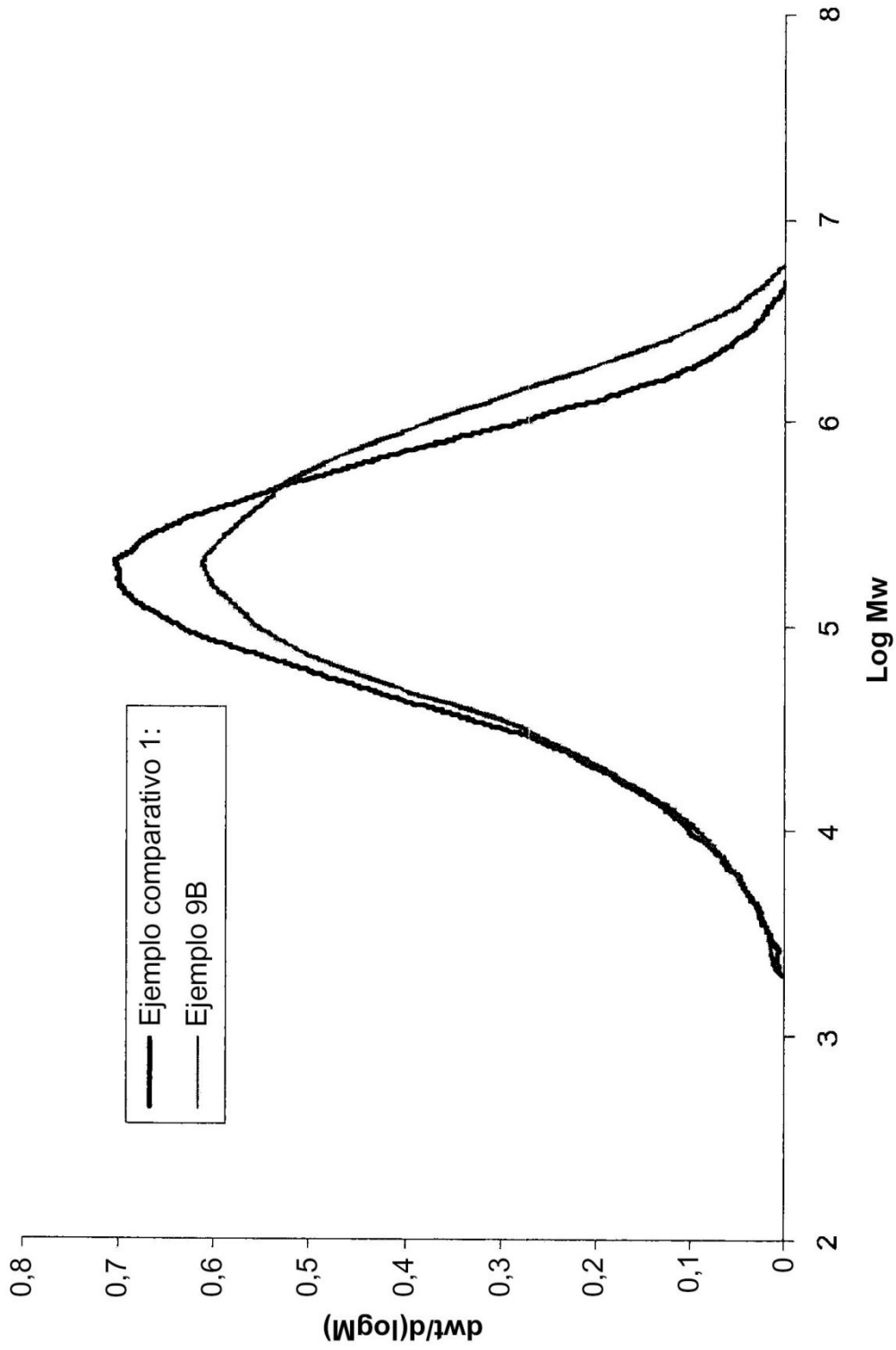


Fig.3. Cromatogramas de GPC de PP preparados con diferentes donantes externos

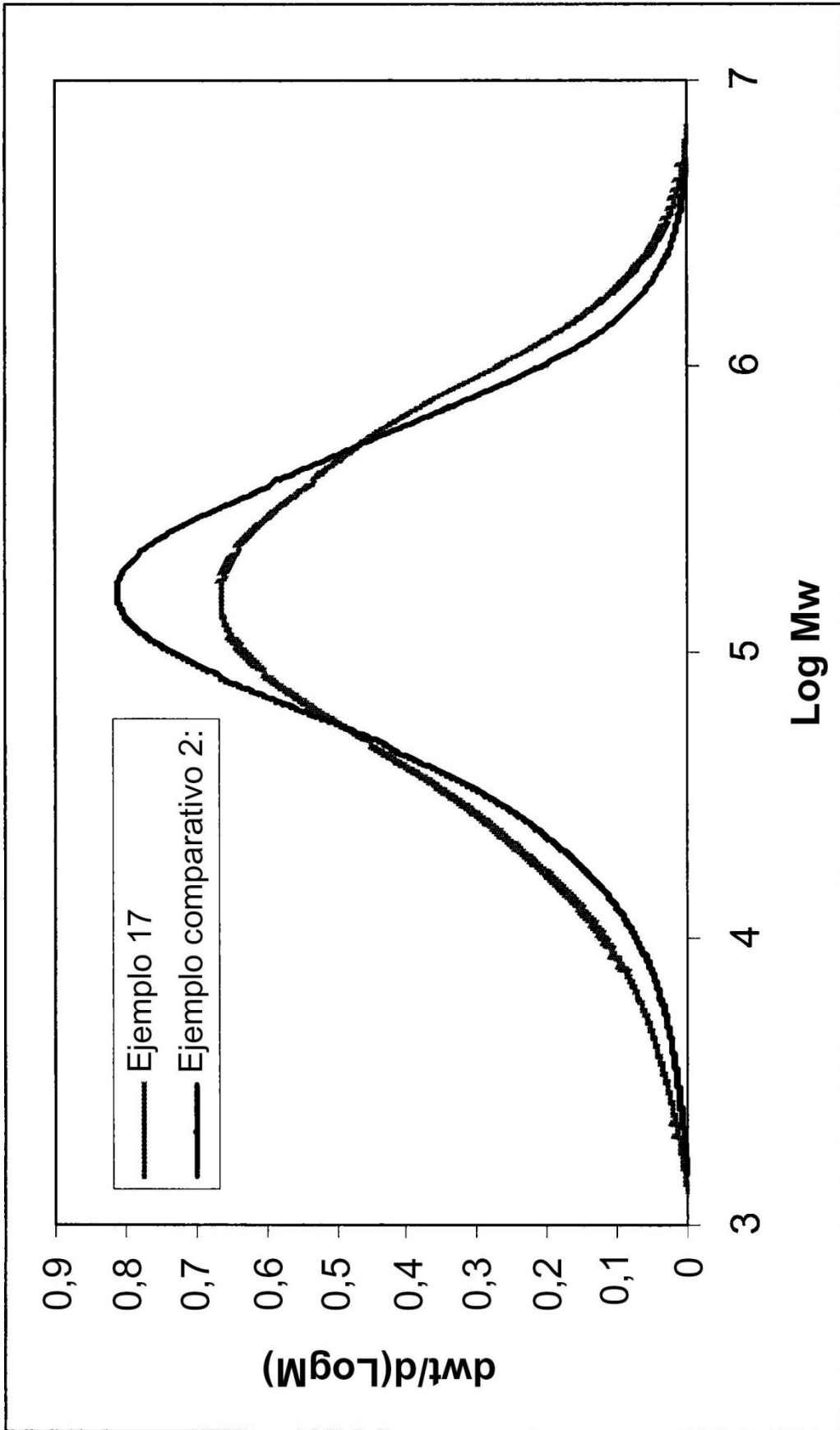


Fig. 4. Cromatogramas de GPC de PP preparados con diferentes donantes externos