



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0313639-6 B1

(22) Data do Depósito: 19/08/2003

(45) Data de Concessão: 15/03/2016
(RPI 2358)



(54) Título: CONSTITUINTE DE CATALISADOR, SEU CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO OU COPOLIMERIZAÇÃO DE ALFA-OLEFINA, MÉTODO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINA, E MÉTODO PARA PRODUZIR COPOLÍMEROS EM BLOCOS OU ALEATÓRIOS DA ALFA-OLEFINA

(51) Int.Cl.: C08F 4/654; C07F 7/02; C07F 7/04; C08F 293/00; C08F 10/02

(30) Prioridade Unionista: 04/02/2003 JP 2003-26677, 04/02/2003 JP 2003-26678, 04/04/2003 JP 2003-101800, 06/08/2003 JP 2003-287355, 19/08/2002 JP 2002-238208, 30/08/2002 JP 2002-253059

(73) Titular(es): TOHO TITANIUM CO., LTD.

(72) Inventor(es): MOTOZO YOSHIKIYO, TOSHIFUMI FUKUNAGA, HIROSHI SATO, TOSHIKAZU MACHIDA, HIROYUKI IKEUCHI, TAKEFUMI YANO, YASUHIRO TANAKA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CONSTITU-
INTE DE CATALISADOR, SEU CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO
OU COPOLIMERIZAÇÃO DE ALFA-OLEFINA, MÉTODO PARA POLIME-
RIZAR ALFA-OLEFINA, E MÉTODO PARA PRODUZIR COPOLÍMEROS**
5 **EM BLOCOS OU ALEATÓRIOS DA ALFA-OLEFINA**".

Campo Técnico:

A presente invenção se refere a um catalisador para polimeriza-
ção ou copolimerização de uma α -olefina, a componentes catalisadores do
mesmo e a um método de polimerização de α -olefinas com o catalisador
10 para uso na polimerização ou copolimerização de α -olefinas.

Antecedentes da Técnica

Em anos recentes, no JP-A-57-63310, JP-A-58-83016, JP-A-59-
58010, JP-A-60-44507 e outros, foi proposto, para polimerização de alfa-
olefina, uma série de sistemas catalisadores do tipo suportado em veículo
15 altamente ativo compreendendo constituintes sólidos contendo, indispensa-
velmente, magnésio, titânio, um elemento de halogênio e um doador de elé-
trons, um composto de organometal de um metal dos grupos I-III na Tabela
Periódica e um doador de elétrons. Ainda, no JP-A-62-11705, JP-A-63-
259807, JP-A-2-84404, JP-A-4-202505 e JP-A-4-370103, foram descritos
20 outros catalisadores de polimerização caracterizados por conterem um com-
posto de organossilício específico como um doador de elétrons. Por exemplo, o
JP-A 2-84404 descreve um método que emprega um ciclopentil (alquil) dimetóxi
silano ou di(ciclopentil) dimetóxi silano como um doador de elétrons. Os siste-
mas catalisadores usando tais compostos de silício, contudo, não são sempre
25 excelentes na resposta ao hidrogênio. O JP-A 63-223008 divulga um sistema
de catalisador que emprega um di(n-propil) dimetóxi silano como um doador de
elétrons excelente quanto à resposta ao hidrogênio, o qual acredita-se não ser
particularmente satisfatório em estereorregularidade e causa um problema de-
vido ao fato de um polímero de α -olefina não ter uma solidez aumentada.

30 O JP-A 9-40714 propõe um composto de alcóxi silano tendo um
substituinte amino alifático. O JP-A 8-3215, 8-100019 e 8-157519 pro-
põe métodos de fabricação de α -olefinas usando um alcóxi silano tendo um

substituinte amino alifático como um componente catalisador, o qual acredita-se não ser sempre satisfatório quanto à resposta ao hidrogênio. O JP-A 8-143620 propõe um método de fabricação de α -olefina usando um dialcóxi silano tendo dois substituintes amino alifáticos como um doador de elétrons,
5 o qual acredita-se não seja sempre satisfatório quanto à atividade de polimerização e estereorregularidade em desempenho.

O JP-A 8-100019 e 8-157519 propõe métodos de fabricação de polímeros de α -olefina tendo um peso molecular pequeno (ou MFR ampla) usando dialcóxi silano tendo um grupo hidrocarboneto contendo um substituinte amino e um grupo hidrocarboneto como um componente catalisador.
10 Eles descrevem exemplos de polímeros com MFR de 60 g/10 minutos no máximo, os quais não são sempre satisfatórios quanto à resposta ao hidrogênio em desempenho.

O JP-A 8-120021, 8-143621 e 8-2316663 divulga métodos usando compostos cíclicos de amino silano. Quando esses compostos especificamente descritos são empregados como componentes catalisadores, eles exibem estereorregularidade elevada, mas não são sempre adequadamente satisfatórios quanto à resposta ao hidrogênio. Além disso, ocorre um problema devido ao fato de a distribuição de peso molecular não ser sempre
15 ampla.
20

O JP-A 6-25336, 7-90012 e 7-97411 divulga métodos usando um composto de organossilício substitucional heterocíclico contendo um átomo de nitrogênio que inclui um átomo de silício diretamente ligado a qualquer átomo de carbono em um heterociclo, mas eles falham em descrever qualquer distribuição de peso molecular. O JP-A 3-74393 e 7-173212 divulgam métodos usando um composto de organossilício contendo um grupo amino monocíclico, mas falham em descrever qualquer distribuição de peso molecular.
25

Um polímero de propileno com uma distribuição ampla de peso molecular e estereorregularidade elevada pode ser produzido em um método tal que pode ser considerado como compreendendo: produção de um polímero de propileno com elevada estereorregularidade e baixo peso molecular
30

e um polímero de propileno de elevada cristalinidade e elevado peso molecular anteriormente usando-se um método convencional; e, então, fusão e mistura dos mesmos em uma proporção desejada. Nesse caso, a produção do polímero de propileno com um peso molecular relativamente baixo e distribuição ampla de peso molecular torna extremamente difícil fundir e misturar o polímero de propileno de baixo peso molecular e o polímero de propileno de elevado peso molecular uniformemente, resultando em problemas associados à geração de gel, por exemplo.

O JP-A 2000-63417 divulga um método que proporciona um polímero de α -olefina com elevada atividade, elevada resposta ao hidrogênio, elevada estereorregularidade e ampla distribuição de peso molecular. Esse sistema, contudo, piora a resposta ao hidrogênio e sacrifica grandemente a estereorregularidade quando a distribuição de peso molecular é ampliada a um valor objetivado. Assim, é requerido um aperfeiçoamento.

Uma elevada resposta ao hidrogênio também é importante. Isto é, quando o hidrogênio coexiste em um sistema de polimerização para ajustar o peso molecular, uma baixa resposta ao hidrogênio requer uma maior quantidade de hidrogênio. Portanto, conforme descrito acima, o uso de uma agente de transferência de cadeia excessivamente grande, tal como hidrogênio, é requerido para produzir um polímero de baixo peso molecular. Conseqüentemente, é requerido diminuir a temperatura de polimerização durante polimerização a granel em um dispositivo de polimerização tendo um limite à prova de pressão e reduzir a pressão parcial de monômero durante polimerização em fase gasosa, resultando em um efeito prejudicial exercido sobre a taxa de produtividade desvantajosamente.

O JP-A 8-143620, de acordo com o requerente, propõe um método de fabricação de uma α -olefina usando um dialcóxi silano tendo duas substituições amino alifáticas como um doador de elétrons. Esse método, contudo, pode diminuir a estereorregularidade (H.I.) e a atividade de polimerização sobre a produção de polímeros com MFR de 200 ou mais e nem sempre tem um desempenho satisfatório.

O JP-A 8-3215 e 9-40714, também de acordo com o requerente,

propõem um composto de alcóxi silano tendo uma substituição amino alifática e métodos de fabricação de estereorregularidade e fluidez de fundido (isto é, elevada MFR) usando o mesmos. O composto de silano descrito no mesmo, contudo, é apenas um dialcóxi silano tendo um grupo amino con-
5 tendo um grupo hidrocarboneto e um grupo hidrocarboneto, isto é, um dialcóxi silano representado por $R^1Si(OR^2)_2(NR^3R^4)$. Além disso, os compostos especificamente exemplificados são apenas dimetóxi silanos, por exemplo, um metil(dietilamino) dimetóxi silano. Conforme para um trialcóxi silano representado por $Si(OR^2)_3(NR^3R^4)$, nenhum composto específico é exemplifi-
10 cado. A polimerização resultante obtida nem sempre é satisfatória devido ao fato de uma MFR maior resultar em uma estereorregularidade menor.

O JP-A 2000-63417 e 2000-204111 divulgam métodos usando compostos de organossilício e compostos de amino organossilício policíclicos. Quando os compostos descritos nos mesmos são empregados como
15 catalisadores, eles exibem elevada estereorregularidade, mas não são sempre satisfatórios quanto à resposta ao hidrogênio.

O sistema de catalisador veículo usando o doador de elétrons descrito anteriormente nem sempre é satisfatório quanto à atividade de polimerização equilibrada, estereorregularidade e resposta ao hidrogênio em
20 desempenho e, conseqüentemente, um outro aperfeiçoamento é requerido.

Em anos recentes, no campo de moldagem por injeção, principalmente para materiais automotivos e materiais elétricos domésticos, para fins de afinamento e conferir peso leve aos produtos, polímeros de α -olefina com uma elevada fluidez do fundido, elevada solidez e elevada resistência
25 ao calor são crescentemente necessários. É importante usar um catalisador com uma elevada resposta ao hidrogênio durante polimerização para produzir tais polímeros de α -olefina. Especificamente, é comum permitir que o hidrogênio coexista como um agente de transferência de cadeia no sistema de polimerização a fim de ajustar o peso molecular do polímero de α -olefina.
30 Em particular, para aumentar a fluidez do fundido do polímero de α -olefina, hidrogênio é requerido para diminuir o peso molecular. A taxa de fluxo de fundido é empregada como um índice da fluidez do fundido do polímero de

α -olefina. O menor o peso molecular do polímero de α -olefina está relacionado à maior taxa de fluxo de fundido. Uma menor resposta ao hidrogênio requer uma quantidade maior de hidrogênio no sistema de polimerização para aumentar a taxa de fluxo de fundido do polímero de α -olefina. Uma maior resposta ao hidrogênio não requer que tal quantidade de hidrogênio, conforme é requerido no caso de uma menor resposta ao hidrogênio, para produzir o polímero de α -olefina com a mesma taxa de fluxo de fundido. Conseqüentemente, a baixa resposta ao hidrogênio requer introdução de uma quantidade excessiva de hidrogênio no sistema de polimerização para elevar a taxa de fluxo de fundido do polímero de α -olefina. Conseqüentemente, para segurança no método de produção, a temperatura de polimerização no dispositivo de polimerização tendo o limite à prova de pressão deverá ser diminuída com relação a uma pressão parcial de hidrogênio aumentada. Isso exerce efeitos prejudiciais sobre a velocidade de produção e a qualidade desvantajosamente.

Por outro lado, copolímeros em blocos de etileno propileno são amplamente empregados para materiais elétricos domésticos e automotivos e requeridos para reduzir seus custos de fabricação. Métodos de fabricação de copolímeros em blocos de etileno propileno incluem um método com o sistema de catalisador convencional, o qual compreende produção de um copolímero em blocos de etileno propileno em um reator de polimerização; e, então, mistura e amassamento de um componente de borracha mecanicamente, embora exista um problema devido a seu custo elevado. Portanto, em um método usando dispositivos de polimerização em multi-estágios, um homopolímero de propileno é produzido no dispositivo de polimerização de primeiro estágio e uma quantidade suficiente de copolímero é produzida durante copolimerização de etileno propileno nos estágios posteriores de polimerização. Nesse caso, é fortemente desejado que tal sistema de catalisador possa produzir o assim denominado copolímero em blocos linearmente polimerizado de etileno e propileno de modo que o polímero em blocos produzido tenha fluidez suficiente.

Conforme para o copolímero em blocos do sistema de catalisa-

dor convencional, se uma quantidade do polímero nos estágios posteriores atinge 10% ou mais do polímero no primeiro estágio, a moldagem é substancialmente impossível. Isso é devido ao fato de a fluidez do fundido ser extremamente pequena, a menos que o componente de borracha no copolímero em blocos (um componente solúvel em p-xileno em temperatura ambiente) tenha um valor $[\eta]$ extremamente pequeno.

Como um método de fabricação de copolímeros em blocos de etileno propileno, o JP-A 8-217841 também depositado pelo requerente, o qual emprega um composto de silano ou bis(dialquilamino) silano como um componente de um catalisador de polimerização. O JP-A 8-231663, também depositado pelo requerente, divulga outro método, o qual emprega um composto de silano ou bis(diciclicamino) silano como um componente de um catalisador de polimerização. Esses métodos, contudo, têm um problema associado à resposta insuficiente ao hidrogênio.

Para resolver os problemas acima associados às técnicas anteriores, a presente invenção tem um objetivo de proporcionar um catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, componente catalisador do mesmo e um método de polimerização de α -olefinas com o catalisador, assim como a produção de polímeros ou copolímeros de α -olefina com elevada resposta ao hidrogênio, elevada atividade de polimerização, elevada estereorregularidade e excelente fluidez de fundido.

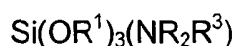
Sumário da Invenção

A presente invenção é descrita abaixo. Na invenção, α -olefina inclui etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, 3-metilbuteno-1, 1-octeno e outros.

Componentes Catalisadores

Para obtenção do objetivo acima, a presente invenção é dirigida a um constituinte de catalisador de um catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, representado pela Fórmula 14.

Fórmula 14



Na Fórmula 14, R^1 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 6 átomos

de carbono, tal como um grupo hidrocarboneto alifático insaturado ou saturado com 1 a 6 átomos de carbono e mais preferivelmente um grupo hidrocarboneto 2 a 6 átomos de carbono. Especificamente, ele inclui um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo iso-propila, um grupo n-butila, um grupo iso-butila, um grupo terc-butila, um grupo sec-butila, um grupo n-pentila, um grupo iso-pentila, um grupo ciclopentila, um grupo n-hexila, um grupo ciclohexila e outros. Grupo etila é particularmente preferido.

Na Fórmula 14, R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrocarboneto, tal como um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio. Especificamente, ele inclui hidrogênio e um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo terc-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila e outros. Grupo etila é particularmente preferido.

Na Fórmula 14, R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1-12 átomos de carbono, tal como um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado com 1-12 átomos de carbono. Especificamente, ele inclui grupos metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, sec-butila, n-pentila, iso-pentila, ciclopentila, n-hexila e ciclohexila. Grupo etila é particularmente preferido.

O composto da Fórmula 14 compreende, de preferência, um ou mais de dimetilaminotrietóxi-silano;

dietilaminotrietóxi-silano; dietilaminotrimetóxi-silano;
 dietilaminotri-n-propoxisilano;
 di-n-propilaminotrietóxi-silano; metil-n-propilaminotrietóxi-silano; t-butilaminotrietóxi-silano;
 etil-n-propilaminotrietóxi-silano;
 etilisopropilaminotrietóxi-silano; e metiletilaminotrietóxi-silano.

Esses compostos de organossilício podem ser empregados unicamente ou em combinação de dois ou mais.

O composto da Fórmula 14 pode ser sintetizado através de rea-

ção de uma alquil amina equivalentemente com um reagente de Grignard para produzir um sal de magnésio de uma alquil amina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de alquil amina. Um sal de lítio pode ser empregado ao invés do sal de magnésio. Além da síntese usando o reagente de Grignard, o composto da Fórmula 14 também pode ser sintetizado através de reação de um haleto de alcóxi silano com uma dialquil amina conforme descrito depois.

5
10
15
Dietilaminotrietóxi-silano, ou o composto da Fórmula 14 para uso na invenção, pode ser sintetizado através de reação de dietilamina com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard para produzir um sal de magnésio de dietilamina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de dietilamina. Um sal de lítio de dietil amina pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de dietil amina.

20
Metil-n-propilaminotrietóxi-silano, ou o composto da Fórmula 14 para uso na invenção, pode ser sintetizado através de reação de uma metil-n-propil amina com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard a fim de produzir um sal de magnésio de metil-n-propilamina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de metil-n-propil amina. Um sal de lítio de metil-n-propilamina pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de metil-n-propil amina.

25
30
T-butilaminotrietóxi-silano, ou o composto da Fórmula 14 para uso na invenção, pode ser sintetizado através de reação de uma t-butil amina com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard para produzir o sal de magnésio de t-butil amina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de t-butil amina. Um sal de lítio de t-butilamina pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de t-butil amina.

Etil-n-propilaminotrietóxi-silano, ou o composto da Fórmula 14 para uso na invenção, pode ser sintetizado através de reação de etil-n-

propilamina com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard para produzir um sal de magnésio de etil-n-propilamina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de etil-n-propilamina. Um sal de lítio de etil-n-propilamina pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de etil-n-propilamina.

Metiletilaminotrietóxi-silano, ou o composto da Fórmula 14 para uso na invenção, pode ser sintetizado através de reação de metiletilamina com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard a fim de produzir um sal de magnésio de metiletilamina através de reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de metiletilamina. Um sal de lítio de metiletilamina pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de metiletilamina.

Para obtenção do objetivo acima, a presente invenção é dirigida a um constituinte de catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, representada pela Fórmula 15.

Fórmula 15



Na Fórmula 15, R^1 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 6 átomos de carbono, tal como um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado com 1 a 6 átomos de carbono e mais preferivelmente um grupo hidrogênio com 2 a 6 átomos de carbono. Especificamente, ele inclui grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo isobutila, grupo terc-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila e outros. Um grupo etila é particularmente preferido.

Na Fórmula 15, RN é um grupo amino cíclico, tal como um grupo perhidroquinolino; grupo perhidroisoquinolino; grupo 1,2,3,4-tetrahidroquinolino; grupo 1,2,3,4-tetrahidro isoquinolino; e grupo octametilenoimino.

O composto da Fórmula 15 inclui, especificamente, (perhidroquinolino)trietóxi-silano, (perhidroisoquinolino)trietóxi-silano, (1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietóxi-silano, (1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino)trietóxi-silano e octa-

metilenoiminotrietóxi-silano.

O composto da Fórmula 15 pode ser sintetizado através de reação de amina policíclica, tal como perhidroquinolina, com uma quantidade equivalente de um reagente de Grignard a fim de produzir um sal de magnésio de amina policíclica através de uma reação de troca de Grignard; e, então, reação de tetraetóxi-silano com uma quantidade equivalente do sal de magnésio de amina policíclica. Um sal de lítio de amina policíclica produzido com butil lítio ou semelhante pode ser empregado ao invés do sal de magnésio de amina policíclica. Além disso, amina policíclica produzida com butil lítio ou semelhante pode ser empregada ao invés do sal de magnésio de amina policíclica. Além da síntese usando reagente de Grignard, o composto da Fórmula 15 também pode ser sintetizado através de reação de um haleto de alcóxi silano com uma dialquil amina, conforme descrito depois.

Método de Fabricação de Componentes Catalisadores

Além da síntese acima usando-se o reagente de Grignard, o componente catalisador da Fórmula 14 também pode ser sintetizado através de reação de um haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16 com uma dialquil amina representada pela Fórmula 17.

Fórmula 16



Fórmula 17



No haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16, X denota um grupo halogênio, tal como um grupo flúor, um grupo cloro e um grupo bromo e, mais preferivelmente, um grupo cloro. No haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16, R¹ é um grupo hidrocarboneto com 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo, um grupo metila; um grupo etila; um grupo propila, tal como um grupo n-propila e um grupo iso-propila; e um grupo butila, tal como o grupo n-butila, o grupo iso-butila e o grupo terc-butila. Grupo etila é particularmente preferido. No haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16, n = 1, 2, 3. O haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16 inclui, especificamente, fluorotrietóxi-silano, clorotrietóxi-silano,

clorotrimetóxi-silano, clorotri-n-propóxi-silano e bromotrietóxi-silano. Clorotri-etóxi-silano é particularmente preferido.

Na dialquil amina representada pela Fórmula 17, R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio, tal como um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio. Especificamente, ele inclui hidrogênio e grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo terc-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila, grupo octila e outros. Grupo etila é particularmente preferido.

Na dialquil amina representada pela Fórmula 17, R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono, tal como um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado com 1-12 átomos de carbono. Especificamente, ele inclui um grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo terc-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila, grupo octila e outros. Grupo etila é particularmente preferido.

A dialquil amina representada pela Fórmula 17 inclui dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, metil-n-propilamina, t-butilamina, etil-n-propilamina, etilisopropilamina, metiletilamina e outros.

Além da síntese acima usando-se o reagente de Grignard, o componente catalisador representado pela Fórmula 15 pode também ser sintetizado através de reação do haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16 com uma amina cíclica representada pela Fórmula 18.

Fórmula 18

RNH

Na amina cíclica representada pela Fórmula 18, RN é um grupo amino cíclico, tal como um grupo perhidroquinolino, um grupo perhidroisoquinolino, um grupo 1,2,3,4-tetrahidroquinolino, um grupo 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino e um grupo octametilenoimino.

Exemplos específicos da amina cíclica representada pela Fór-

mula 18 incluem perhidroquinolina, perhidro-isoquinolina, 1,2,3,4-tetrahidro quinolina, 1,2,3,4-tetrahidro isoquinolina, octametilenoimina e outros.

O composto representado pela Fórmula 16 pode ser produzido em um novo método inventado pelos Inventores e outros, o qual compreende reação de um tetrahalo silano representado pela Fórmula 19 com um éster de ortoformato representado pela Fórmula 20.

Fórmula 19



Fórmula 20



No tetrahalo silano representado pela Fórmula 19, X é um grupo halogênio, tal como um grupo flúor, um grupo cloro e um grupo bromo e mais preferivelmente um grupo cloro. O tetrahalo silano representado pela Fórmula 19 inclui, especificamente, tetrafluoro-silano, tetracloro-silano e tetrabromo-silano. Tetracloro silano é particularmente preferido.

O éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20, R_1 , é um grupo hidrocarboneto com 1-4 átomos de carbono, por exemplo, grupo metila; grupo etila; grupo propila, tal como um grupo n-propila e um grupo isopropila; e um grupo butila, tal como um grupo n-butila, grupo iso-butila e grupo terc-butila. Grupo etila é particularmente preferido. O éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20 inclui, especificamente, ortoformiato de metila e ortoformiato de etila. Dentre esses, ortoformiato de etila é particularmente preferido.

A reação entre o tetrahalo silano representado pela Fórmula 19 e o éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20 pode ser processada sem o uso de qualquer solvente, embora possa ser empregado um solvente que não reage com um material e com um produto reagido. Se um solvente é empregado, ele pode ser n-heptano, tolueno ou dietil éter. Dentre esses, n-heptano é preferível.

Uma temperatura de reação oscila, de preferência, entre -20 e 200°C e mais preferivelmente entre 0 e 120°C . Um tempo de reação normalmente oscila entre 0,25 e 120 horas e varia baseado nos tipos e quanti-

dades do tetrahalo silano e éster de ortoformiato e do catalisador e solvente e das temperaturas de reação. Em outro caso, de preferência, uma reação é realizada em entre -20 e 15°C durante entre 0,25 e 24 horas e, então, outra reação é realizada em temperatura ambiente durante entre 0,25 e 120 horas.

5 Uma proporção adicional entre o tetrahalo silano representado pela Fórmula 19 e o éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20 pode controlar o número de X e OR ligado a Si, isto é, n em $\text{X}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$. Conforme para um trialcóxi halo silano representado por $\text{X}_1\text{Si}(\text{OR})_3$, no caso de $n = 1$, de preferência $\text{SiX}_4:\text{HC}(\text{OR})_3 = 1:2,6$ a $3,5$ (proporção molar).

10 Uma reação pode ser processada sem catalisador, embora o uso de um catalisador ácido seja desejável por que ele pode reduzir o tempo de reação eficazmente. O catalisador ácido pode ser um ácido de Lewis ou um ácido de Bronsted. O ácido de Lewis inclui cloreto de alumínio, cloreto de titânio e fluoreto de boro. De preferência, do ponto de vista de supressão da
15 geração de gases de haleto de hidrogênio, o ácido de Bronsted inclui um ácido em uma forma tal que não contém um teor extra de água. Por exemplo, ele inclui ácido carboxílico (tal como um ácido trifluoroacético), ácido sulfônico (tal como ácido p-tolueno sulfônico) e ácido polifosfórico. Dentre esses, ácido p-tolueno sulfônico é preferível. O ácido p-tolueno sulfônico
20 pode ser empregado como um hidrato, a menos que a geração de uma pequena quantidade de haletos de hidrogênio cause qualquer problema.

 Uma quantidade adicional do ácido p-tolueno sulfônico a SiX_4 oscila, de preferência, entre 10^{-5} e 10 % em mol, mais preferivelmente entre 10^{-2} e 5 % em mol.

25 De preferência, a reação é realizada através de gotejamento do éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20 no tetrahalo silano representado pela Fórmula 19. Nesse caso, ambos ou qualquer um deles pode ser formado em solução.

30 O haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16, produzido através da reação entre o tetrahalosilano representado pela Fórmula 19 e o éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20, não é isolado e é reagido com a dialquil amina representada pela Fórmula 17 a fim de produzir

o componente catalisador da Fórmula 14.

O haleto de alcóxi silano representado pela Fórmula 16, produzido através da reação entre o tetrahalosilano representado pela Fórmula 19 e o éster de ortoformiato representado pela Fórmula 20, não é isolado e é reagido com a amina cíclica representada pela Fórmula 18 a fim de produzir o componente catalisador da Fórmula 15.

Além de uso do Reagente de Grignard, um (dialquilamino) alcóxi silano pode ser produzido a partir de um haleto de alcóxi silano empregado como um material em um método conhecido.

10 Haleto de alcóxi silano não são apenas materiais semicondutores, mas também precursores adequados sobre a síntese química de vários compostos de silício de baixo peso molecular e elevado peso molecular. Isto é, através de uso das diferenças na reatividade entre um grupo halogênio e um grupo alcóxi e variações no número substituído dos substituintes, vários
15 compostos de silício de valor elevado podem ser derivados.

Métodos de fabricação dos haleto de alcóxi silano são divulgados, por exemplo, em J. Am. Chem. Soc., vol. 68, página 70 (1946) e Khimiya i Industriya, No. 6, página 248 (1983), os quais produzem cloroetóxi-silano através de reação de tetracloro-silano com etanol. Esses métodos, contudo, geram gás cloreto de hidrogênio no sistema de reação. Portanto, é
20 requerido remover o gás e torná-lo menos prejudicial. Além disso, uma restrição ocorre sobre o reator devido ao fato de o gás ser corrosivo. As medidas aplicadas para isso são insatisfatórias não apenas nas etapas do método, mas também no que se refere aos custos. Assim, um aperfeiçoamento
25 adicional é desejado.

Por outro lado, uma publicação de patente (JP-A 5-310751) propõe um método de fabricação através de uma reação de tetracloro-silano com tetraalcóxi-silano. Esse método pode impedir a geração de gás cloreto de hidrocarboneto embora os rendimentos, nos exemplos, sejam de 60 a
30 75% no máximo e um rendimento muito maior é desejado.

Conforme divulgado em Zhurnal Obshchei Khimii, vol. 65, página 1142 (1995), tricloroetóxi-silano pode ser produzido em um rendimento má-

ximo de 90% através de uma reação de tetraclore-silano com tetraalcóxi-silano na presença de etanol. Nesse sistema de reação, contudo, é óbvio que gás cloreto de hidrogênio é gerado.

- 5 O método de fabricação do catalisador acima pode proporcionar haletos de alcóxi silano e dietilamino trialcóxi silanos em um rendimento elevado sem a geração de gases corrosivos, tal como gás cloreto de hidrogênio.

Catalisadores de Polimerização ou Copolimerização de α -Olefina

- 10 Para obtenção do objetivo acima, a presente invenção é dirigida a um catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina o qual inclui o constituinte de catalisador da Fórmula 14 ou da Fórmula 15. Por exemplo, ele inclui [A] um constituinte de catalisador sólido consistindo essencialmente em magnésio, titânio, um elemento de halogênio e um doador de elétrons; [B] um constituinte de composto de organoalumínio; e [C] o constituinte de catalisador da Fórmula 14 ou Fórmula 15.

- 15 Na presente invenção, um constituinte sólido do catalisador contendo, indispensavelmente, magnésio, titânio, um elemento de halogênio e um doador de elétrons, é usado como o constituinte (A). Uma vez que não existe restrição particular quanto ao método de preparo do constituinte sólido do catalisador, ele pode ser preparado usando-se métodos, por exemplo, 20 aqueles propostos no JP-A-54-94590, JP-A-56-55405, JP-A-56-45909, JP-A-56-163102, JP-A-57-63310, JP-A-57-115408, JP-A-58-83006, JP-A-58-83016, JP-A-58-138707, JP-A-59-149905, JP-A-60-23404, JP-A-60-32805, JP-A-61-18300, JP-A-61-55104, JP-A-2-77413, JP-A-2-117905 e outros.

- 25 Como o método representativo para a preparação de constituinte de catalisador sólido (A), podem ser exemplificados (i) um método o qual compreende co-trituração de um composto de magnésio, um doador de elétrons e um composto de haleto de titânio ou dispersão e dissolução dos mesmos em um solvente para permitir que os mesmos entrem em contato uns com os outros para preparação constituinte de catalisador, (ii) um método 30 o qual compreende dissolução de um composto de magnésio e um doador de elétrons em um solvente e adição de um composto de haleto de titânio à solução resultante para precipitar um catalisador sólido e outros.

O composto de magnésio disponível para a preparação do constituinte de catalisador sólido [A] inclui um haleto de magnésio e um di(alcóxi) magnésio. O haleto de magnésio inclui, especificamente, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto de magnésio e fluoreto de magnésio. O cloreto de magnésio é particularmente preferível. Especificamente, o di(alcóxi) magnésio inclui di(metóxi)magnésio, di(etóxi) magnésio, di(n-propóxi)magnésio, di(n-butóxi)magnésio, etóxi(metóxi)magnésio, etóxi(n-propóxi)magnésio, butóxi(etóxi)magnésio e outros. O di(etóxi)magnésio e di(n-butóxi)magnésio são particularmente preferíveis. Esses di(alcóxi) magnésios podem ser preparados através de reação de um magnésio metálico com um álcool na presença de um halogênio ou um composto de metal contendo halogênio. O dialcóxi magnésio pode ser empregado unicamente ou em combinação de dois ou mais.

O dialcóxi magnésio para uso na preparação do constituinte de catalisador sólido [A] pode ser formatado na forma granulada, em pó, indeterminada ou esférica. Por exemplo, o uso de dialcóxi magnésio esférico pode produzir um homopolímero de α -olefina com excelente morfologia e tendo uma distribuição limitada de diâmetro de partícula ou um pó de copolímero com outra α -olefina a fim de se obter boa fluidez de pó. Isso é eficaz para resolver o problema associado à obstrução de depósitos alimentadores e tubulações durante a produção, por exemplo.

Exemplos específicos dos compostos de haleto de titânio disponíveis para o preparo do constituinte de catalisador sólido [A] incluem tetrahaletos de titânio, tal como tetracloro de titânio e tetrabromo de titânio; trihaletos(alcóxi) de titânio, tal como tricloro(metóxi)titânio, tricloro(etóxi)titânio, tricloro(propóxi)titânio, tricloro(butóxi)titânio, tribromo(metóxi)titânio, tribromo(etóxi)titânio, tribromo(propóxi)titânio e tribromo(butóxi)titânio; dihaletos(dialcóxi)titânio, tal como dicloro(dimetóxi)titânio, dicloro(dietóxi)titânio, dicloro(dipropóxi)titânio e dicloro(dibutóxi)titânio; e haleto(trialcóxi)titânio, tal como cloro(trimetóxi)titânio, cloro(trietóxi)titânio, cloro(tripropóxi)titânio e cloro(tributóxi)titânio. Particularmente, o tetraclorotitânio é preferível. Esses haletos de titânio podem ser empregados unicamente ou em combi-

nação de dois ou mais.

O doador de elétrons para uso na preparação do constituinte de catalisador sólido [A] inclui um composto básico de Lewis, de preferência um diéster aromático, mais preferivelmente um diéster ortoftálico. O diéster ortoftálico inclui, especificamente, ortoftalato de dimetila, ortoftalato de (etil)metila, ortoftalato de dietila, ortoftalato de (etil)n-propila, ortoftalato de di-n-propila, ortoftalato de (n-butil)n-propila, ortoftalato de (n-butil)etila, ortoftalato de (iso-butil)etila, ortoftalato de di-n-butila, ortoftalato de diiso-butila, ortoftalato de n-pentila, ortoftalato de diiso-pentila, ortoftalato de di-n-hexila, ortoftalato de bis(2-etilhexila), ortoftalato de di-n-heptila, ortoftalato de di-n-octila e outros. Particularmente, ortoftalato de dietila, ortoftalato de di-n-propila, ortoftalato de di-n-butila, ortoftalato de diiso-butila, ortoftalato de di-n-heptila, ortoftalato de bis(2-etilhexila) e ortoftalato de di-n-octila são preferíveis. Esses diésteres ortoftálicos podem ser empregados unicamente ou em combinação de dois ou mais.

Compostos tendo dois ou mais grupos éter mostrados no JP-A 3-706, 3-62805, 4-270705 e 6-25332 podem, de preferência, ser empregados como o doador de elétrons. Ainda, diésteres maléicos tendo um grupo alquila linear ou ramificado com 2-8 átomos de carbono mostrados no WO 00/39171 republicado podem ser empregados como o doador de elétrons. Dentre esses diésteres maléicos, maleato de di n-butila é particularmente preferível.

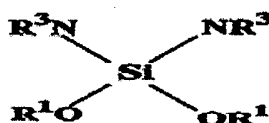
Compostos de organoalumínio como o constituinte [B] usados na presente invenção incluem um haleto de alquil alumínio, tal como um cloreto de alquil alumínio e de dietil alumínio, de preferência um alquil alumínio e especificamente um tri(alquil) alumínio. Exemplos específicos incluem tri(metil) alumínio, tri(etil) alumínio, tri(n-propil) alumínio, tri(n-butil) alumínio, tri(isobutil) alumínio, tri(n-hexil) alumínio e tri(n-octil) alumínio. Dentre esses, tri(etil) alumínio é particularmente preferível. Esses compostos de organoalumínio podem ser empregados unicamente ou em combinação de dois ou mais. Polialuminoxano, produzido através de reação de alquil alumínio com água, pode ser similarmente empregado.

Uma quantidade do constituinte de composto de organoalumínio [B] usado como o catalisador de polimerização de α -olefina oscila entre 0,1 e 1500, de preferência entre 50 e 1000, em uma proporção molar com relação ao titânio constituinte de catalisador sólido [A].

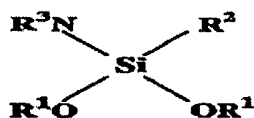
- 5 Uma quantidade do constituinte [C] oscila entre 0,001 e 10, de preferência entre 0,005 e 5, em uma proporção molar (Si/Al) com relação ao alumínio no constituinte [B].

Para obtenção do objetivo acima, a presente invenção é dirigida a um catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina o qual, quando de adição dos constituintes [A], [B] e [C], ainda inclui [D] um
10 constituinte de composto de organossilício representado pela Fórmula 21 ou Fórmula 22.

Fórmula 21



Fórmula 22



- Na Fórmula 21 ou Fórmula 22 da invenção, R^1 representa um
15 grupo hidrocarboneto tendo 1 a 8 átomos de carbono, incluindo um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado tendo 1 a 8 átomos de carbono. Exemplos específicos de R^1 incluem um grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo terc-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila,
20 grupo n-hexila e grupo ciclohexila. Dentre esses, grupo metila é particularmente preferido.

- R^2 representa um grupo hidrocarboneto tendo 2 a 24 átomos de carbono, de preferência 2 a 8 átomos de carbono, um grupo hidrocarbilamino tendo 2 a 24 átomos de carbono, de preferência 2 a 8 átomos de carbono
25 ou um grupo hidrocarbilalcóxi tendo 2 a 24 átomos de carbono, de preferência 2 a 8 átomos de carbono. Dentre esses, um grupo hidrocarboneto tendo

2 a 24 átomos de carbono ou um grupo hidrocarbilamino tendo 2 a 24 átomos de carbono é preferido.

Exemplos específicos do grupo hidrocarboneto tendo 2 a 24 átomos de carbono incluem um grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo sec-butila, grupo terc-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo n-hexila, grupo n-heptila, grupo n-octila, grupo ciclopentila, grupo ciclohexila, grupo texila, grupo fenila, grupo benzila, grupo tolila e semelhantes. O outro exemplo é um grupo hidrocarboneto contendo um átomo de silício, tal como um grupo trimetil-silil metila e um grupo bis trimetil-silil metila.

Exemplos específicos do grupo hidrocarbilamino tendo 2 a 24 átomos de carbono incluem um grupo dimetilamino, um grupo metiletilamino, um grupo dietilamino, um grupo etil-n-propil-amino, um grupo di-n-propil-amino, um grupo etilisopropil-amino, um grupo diisopropil-amino, um grupo pirrolidino, um grupo piperidino e um grupo hexametilenoimino.

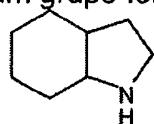
Exemplos específicos do grupo hidrocarbilalcóxi tendo 2 a 24 átomos de carbono incluem um grupo metóxi, um grupo iso-propóxi e um grupo terc-butóxi.

Dentre os mesmos, um grupo propila, tal como um grupo n-propila e um grupo isopropila, um grupo butila, tal como um grupo iso-butila e um grupo terc-butila, um grupo ciclopentila, um grupo dietilamino, um grupo terc-butóxi e semelhantes são, de preferência, usados.

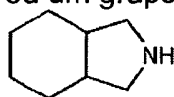
$R^3 N$ representa um grupo amino policíclico tendo 7 a 40 átomos de carbono, em que os átomos de carbono e o átomo de nitrogênio formam um esqueleto cíclico. O grupo amino policíclico pode ser um grupo amino policíclico saturado ou pode ser um grupo amino policíclico parcial ou totalmente insaturado. O átomo de nitrogênio do grupo amino policíclico é diretamente ligado ao átomo de silício do composto de organossilício a fim de formar uma ligação Si--N. Assim, o grupo amino policíclico pode ser definido como um substituinte formado através de ligação química do átomo de N ao átomo de Si através de remoção do átomo de hidrogênio da amina secundária $R^3 NH$. Na Fórmula geral 21, cada um dos dois grupos $R^3 N$ pode ser o

mesmo ou diferente.

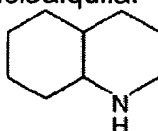
Exemplos específicos do grupo amino policíclico incluem compostos de amina, conforme mencionado pela fórmulas químicas estruturais 23 a seguir; perhidroindol, perhidroisoindol, perhidroquinolina, perhidroisoquinolina, perhidrocarbazol, perhidroacridina, perhidrofenantoridina, perhidrobenzo(g)quinolina, perhidrobenzo(h)quinolina, perhidrobenzo(f)quinolina, perhidrobenzo(g)isoquinolina, perhidrobenzo(h)isoquinolina, perhidrobenzo(f)isoquinolina, perhidroacequinolina, perhidroaceisoquinolina, perhidroiminoestilbeno e compostos de amina nos quais alguns dos átomos de hidrogênio, outros que não o átomo de nitrogênio, são substituídos por um grupo alquila, um grupo fenila ou um grupo cicloalquila.



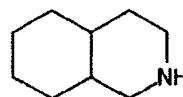
Perhidroindol



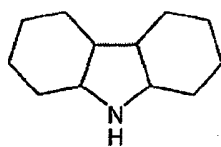
Perhidroisoindol



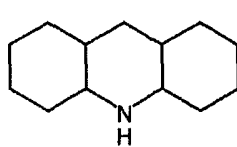
Perhidroquinolina



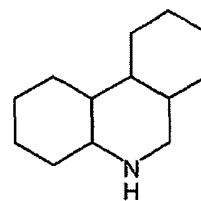
Perhidroisoquinolina



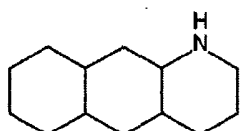
Perhidrocarbazol



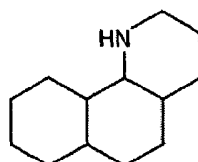
Perhidroacridina



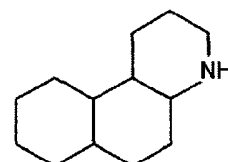
Perhidrofenantoridina



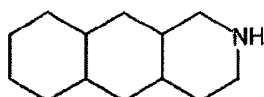
Perhidrobenzo(g)quinolina



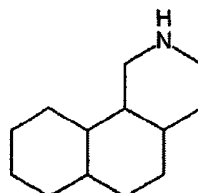
Perhidrobenzo(h)quinolina



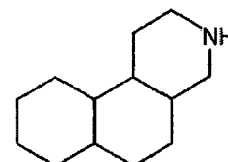
Perhidrobenzo(f)quinolina



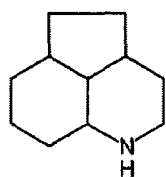
Perhidrobenzo(g)isoquinolina



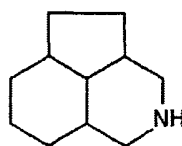
Perhidrobenzo(h)isoquinolina



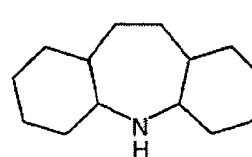
Perhidrobenzo(f)isoquinolina



Perhidroacequinolina

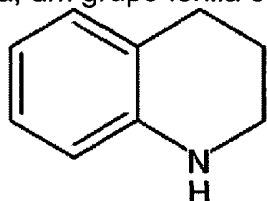


Perhidroaceisoquinolina

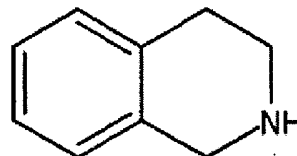


Perhidroiminoestilbeno

Ainda, R^3 NH representa compostos de amina tais como 1,2,3,4-tetrahidro quinolina e 1,2,3,4-tetrahidro isoquinolina, conforme mencionado pelas fórmulas químicas estruturais 24 a seguir, o qual é um composto policíclico parcialmente insaturado ou nos quais alguns dos átomos de hidrocarboneto, outros que não o átomo de nitrogênio, são substituídos por um grupo alquila, um grupo fenila ou um grupo cicloalquila.



1,2,3,4-tetrahidro quinolina

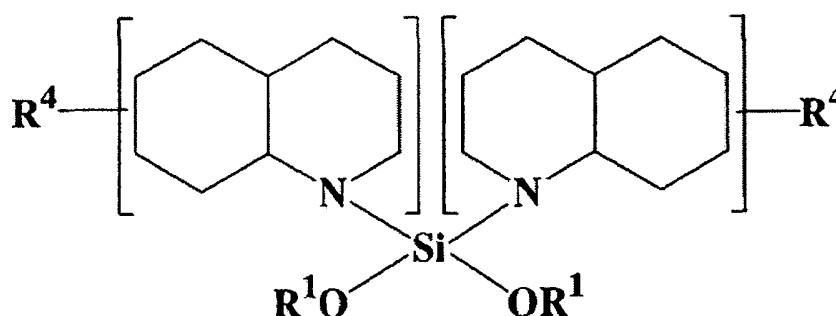


1,2,3,4-tetrahidro isoquinolina

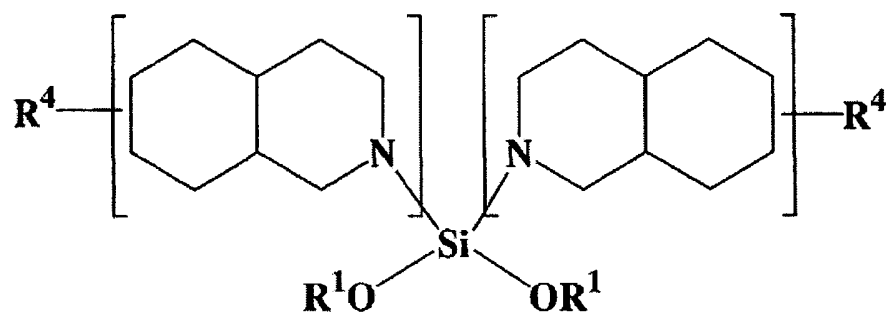
Exemplos especificamente preferíveis dos compostos de amina representados por R^3 NH incluem perhidroquinolina, perhidroisoquinolina, 1,2,3,4-tetrahidro quinolina, 1,2,3,4-tetrahidro isoquinolina e seus derivados.

Como os compostos de organossilício representados pela Fórmula 21, podem ser exemplificados um composto de bisperhidroquinolino representado pela Fórmula 25, um composto de bisperhidroisoquinolino representado pela Fórmula 26, um composto de (perhidroquinolino) perhidroisoquinolino representado pela Fórmula 27, composto de bis(1,2,3,4-tetrahidro quinolino) representado pela Fórmula 28, um composto de bis(1,2,3,4-tetrahidro isoquinolino) representado pela Fórmula 29, um composto de (1,2,3,4-tetrahidro quinolino)(1,2,3,4-tetrahidro isoquinolino) representado pela Fórmula 30. Na presente invenção, o composto de bisperhidroquinolino representado pela Fórmula 25 é particularmente preferível.

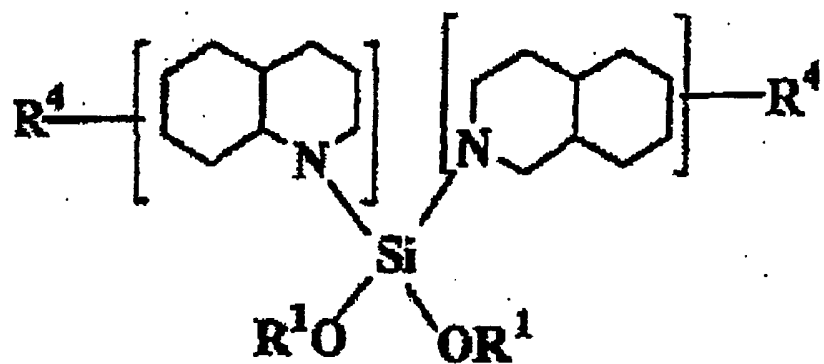
Fórmula 25



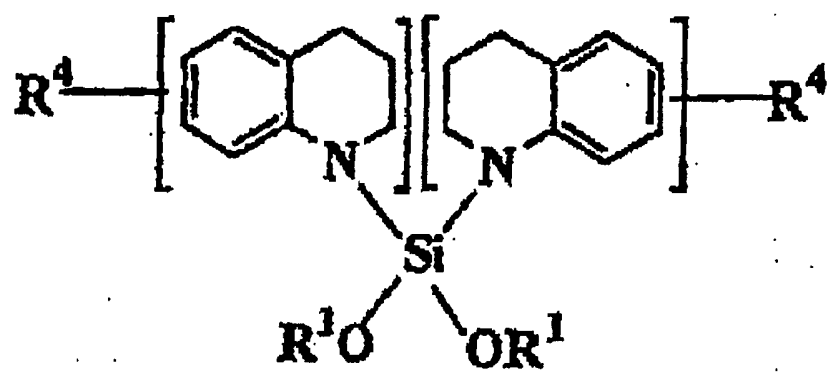
Fórmula 26



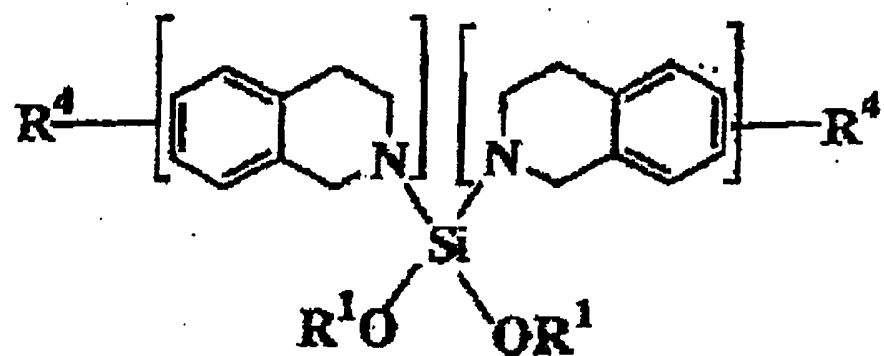
Fórmula 27



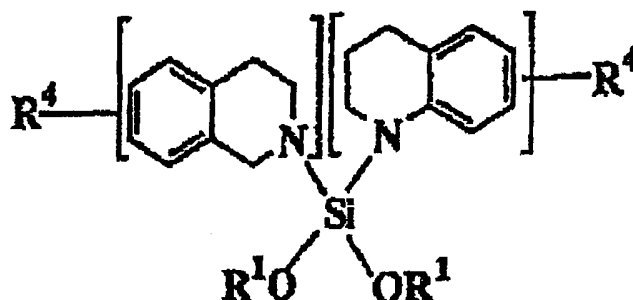
Fórmula 28



Fórmula 29



Fórmula 30



Nas fórmulas acima, R⁴ representa um grupo substituído sobre o esqueleto cíclico saturado da formula geral R³ N e é um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado tendo 1 a 24 átomos de carbono. Os exemplos preferíveis de R⁴ incluem um átomo de

5 hidrogênio, um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo iso-propila, um grupo n-butila, um grupo iso-butila, um grupo terc-butila, um grupo sec-butila e semelhantes. O número de grupos hidrocarboneto substituído sobre a estrutura cíclica saturada de R³ N pode ser 1 ou mais.

Como o composto representado pela Fórmula 23,

10 bis(perhidroquinolino)dimetóxi-silano é exemplificado. Esse composto é mais preferível para o constituinte [D] da presente invenção. Exemplos específicos dos compostos de bis(metil-substituído-perhidroquinolino)dimetóxi-silano incluem:

bis(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

15 bis(3-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(4-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(5-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(6-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(7-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

20 bis(8-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(9-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(10-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos específicos de compostos de

bis(dimetil-substituído-perhidroquinolino)dimetóxi-silano incluem:

25 bis(2,3-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

- bis(2,4-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(2,5-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(2,6-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(2,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
5 bis(2,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(2,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(2,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,4-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,5-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
10 bis(3,6-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
15 bis(4,5-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4,6-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
20 bis(4,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5,6-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
25 bis(5,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(6,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(6,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(6,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(6,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
30 bis(7,8-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(7,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(7,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

bis(8,9-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(9,10-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos específicos de compostos de bis(trimetil-substituído-perhidroquinolino)dimetóxi-silano incluem:

- 5 bis(2,3,4-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(3,4,5-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4,5,6-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5,6,7-dimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(6,7,8-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
10 bis(7,8,9-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
bis(8,9,10-trimetilperhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Ainda, podem ser exemplificados compostos de

- (perhidroquinolino) (2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(3-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquino-
15 lino)(4-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(5-
metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(6-
metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(7-
metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(8-
metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(9-
20 metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, (perhidroquinolino)(10-
metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Dentre esses compostos, bis(perhidroquinolino)dimetóxi-silano é preferido.

- Exemplos do composto representado pela Fórmula geral 24 po-
25 dem ser mencionados bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e semelhan-
tes.

Exemplos dos compostos de bis(metil-substituído-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano incluem

- bis(1-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
30 bis(3-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
bis(4-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
bis(5-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,

bis(6-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(7-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(8-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(9-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,

- 5 bis(10-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos dos compostos de bis(dimetil-substituído-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano incluem

- bis(1,3-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(1,4-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 10 bis(1,5-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(1,6-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(1,7-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(1,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(1,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 15 bis(1,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,4-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,5-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,6-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,7-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 20 bis(3,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(3,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,5-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,6-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 25 bis(4,7-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(5,6-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 30 bis(5,7-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(5,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(5,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,

- bis(5,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(6,7-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(6,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(6,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 5 bis(6,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(7,8-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(7,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(7,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(8,9-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 10 bis(8,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(9,10-dimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos dos compostos de bis(trimetil-substituído-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano incluem

- bis(1,3,4-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 15 bis(3,4,5-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(4,5,6-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(5,6,7-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(6,7,8-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 bis(7,8,9-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 20 bis(8,9,10-trimetilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano
 e semelhantes.

- Ainda, exemplos dos compostos de (perhidroisoquinolino) (monometil-substituído-perhidroisoquinolino)-dimetóxi-silano incluem
- (perhidroisoquinolino)(2-metil-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 25 (perhidroisoquinolino)(3-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(4-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(5-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(6-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(7-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 30 (perhidroisoquinolino)(8-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(9-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 (perhidroisoquinolino)(10-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e seme-

lhantes.

Dentre esses compostos, bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano é preferível.

Exemplos dos compostos representados pela Fórmula geral 25 incluem

- 5 (perhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(1-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(3-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(4-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(5-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
- 10 (perhidroquinolino)(6-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(7-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(8-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(9-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(perhidroquinolino)(10-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
- 15 (2-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(3-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(4-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(5-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(6-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
- 20 (7-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(8-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(9-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(10-metilperhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(2-metilperhidroquinolino)(1-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
- 25 (3-metilperhidroquinolino)(3-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(4-metilperhidroquinolino)(4-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(5-metilperhidroquinolino)(5-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(6-metilperhidroquinolino)(6-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(7-metilperhidroquinolino)(7-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
- 30 (8-metilperhidroquinolino)(8-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(9-metilperhidroquinolino)(9-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
(10-metilperhidroquinolino)(10-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e seme-

lhantes.

Dentre esses compostos, (perhidroquinolino)(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano é preferível.

Exemplos dos compostos representados pela Fórmula geral 26
5 incluem bis(1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos dos compostos de bis(metil-substituído-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano incluem
bis(2-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano,
bis(3-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano,
10 bis(4-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano.
bis(6-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano,
bis(7-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano,
bis(8-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano,
bis(9-metil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano
15 e semelhantes.

Exemplos dos compostos de bis(dimetil-substituído-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano incluem bis(2,3-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,9-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,9-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,9-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,9-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(7,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(7,9-

dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(8,9-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

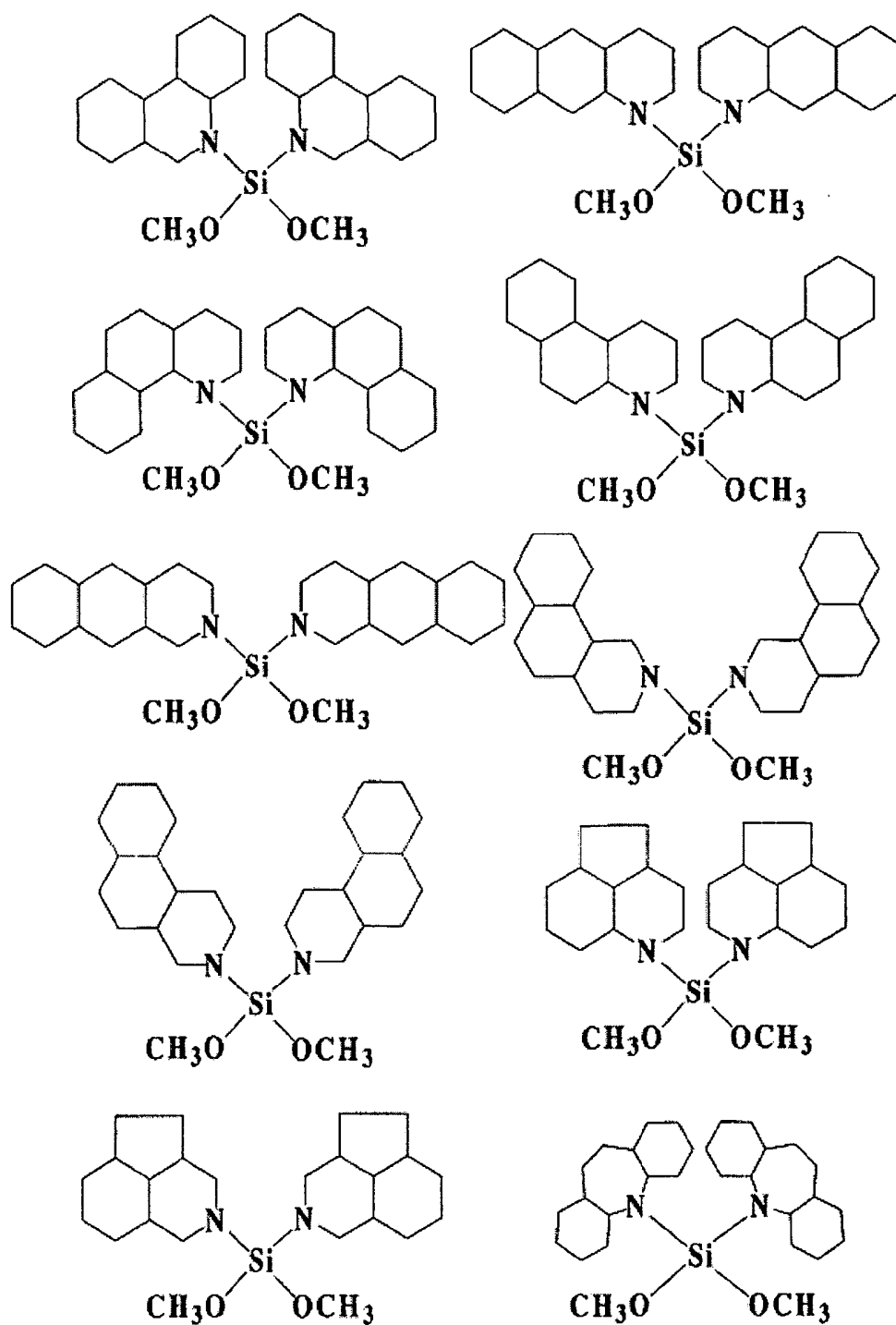
Exemplos dos compostos de bis(trimetil-substituído-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano incluem bis(2,3,4-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,6-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,8-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,6-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,8-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6,8-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,7,8-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,7,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(7,8,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

Exemplos dos compostos de bis(tetrametil-substituído-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano incluem bis(2,3,4,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,4,7-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,4,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(2,3,4,9-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,6,7-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,6,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(3,4,6,9-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(4,6,7,9-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano, bis(6,7,8,9-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

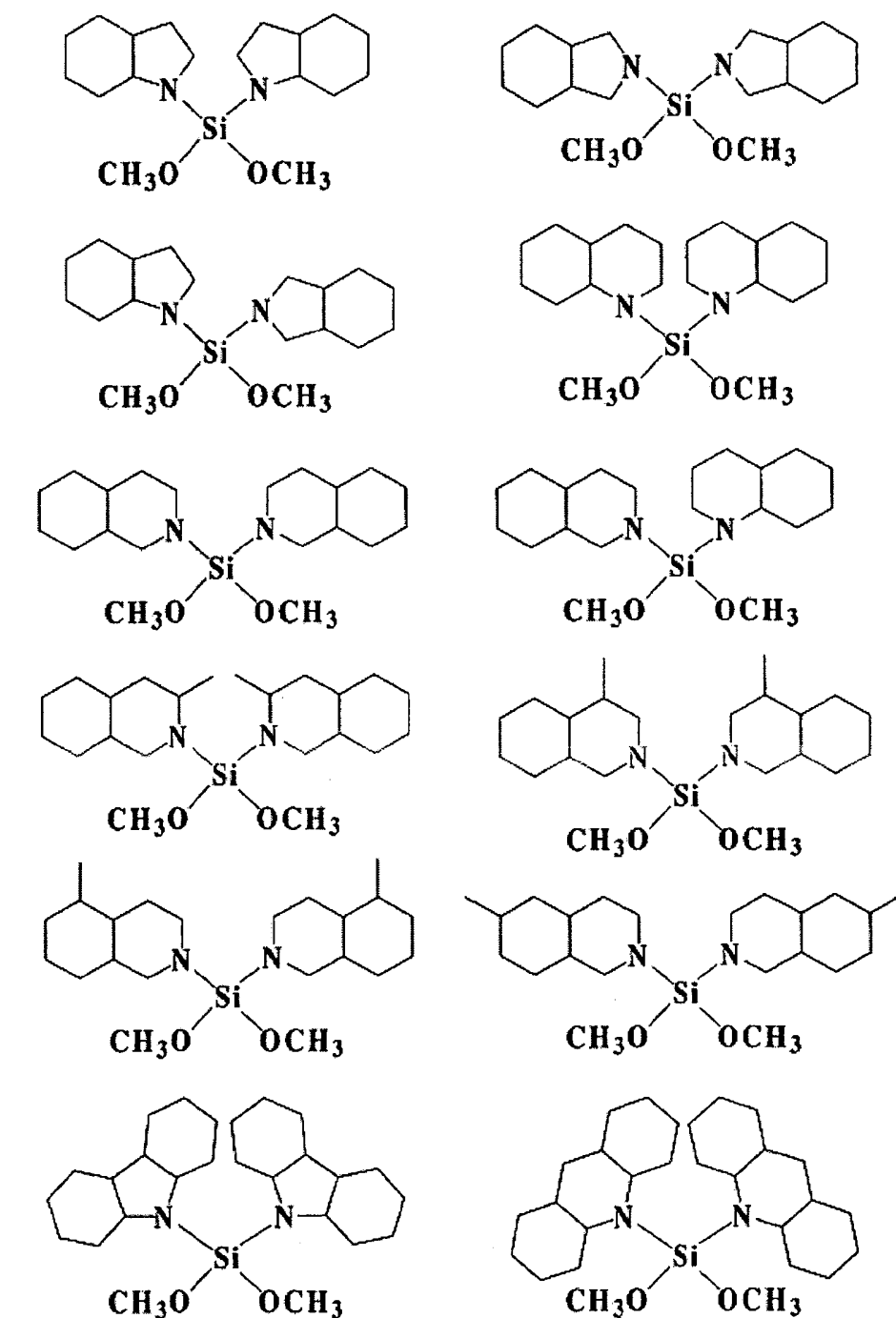
Dentre esses compostos, bis(1,2,3,4-tetrahidro quinolino)dimetóxi-silano é preferível.

Exemplos dos compostos de organossilício representados pela
Fórmula geral 21 incluem os compostos representados pela Fórmula geral
31 ou 32.

Fórmula 31

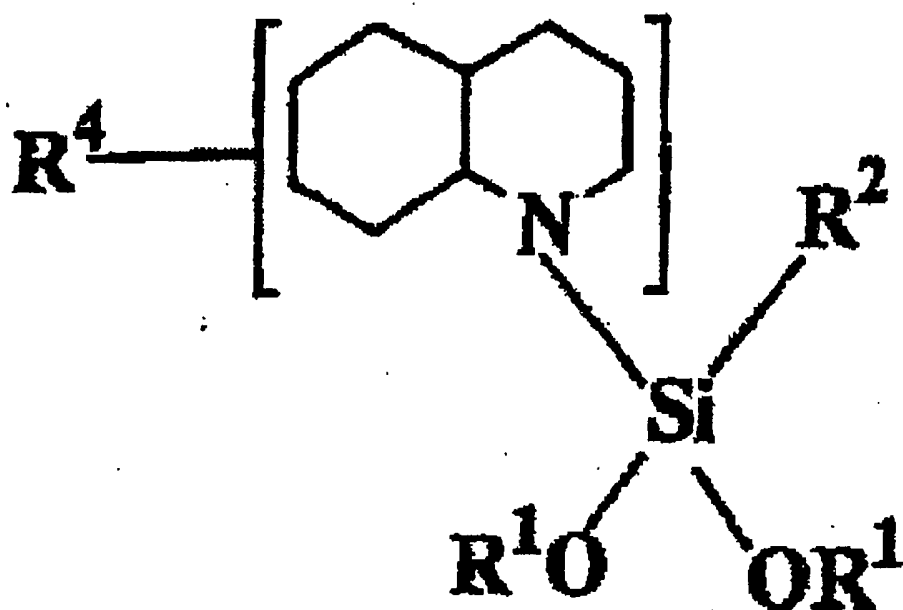


Fórmula 32

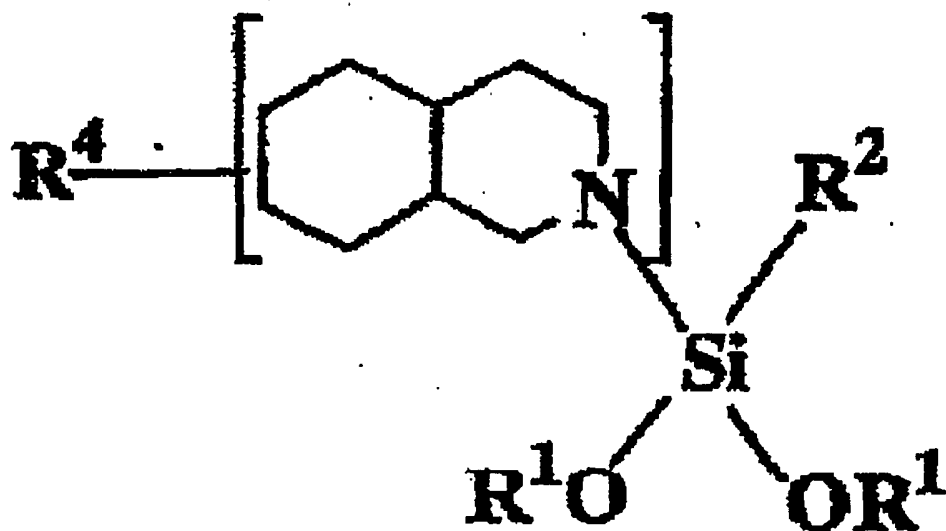


Exemplos dos compostos de organossilício representados pela Fórmula geral 22 incluem os compostos de perhidroquinolino representados pela Fórmula geral 33, os compostos de perhidroisoquinolino representados pela Fórmula geral 34 e semelhantes.

Fórmula 33



Fórmula 34



Nas fórmulas acima, R4 representa um grupo substituído sobre o esqueleto cíclico saturado da fórmula geral R.sup.3

- 5 N e é um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado tendo 1 a 24 átomos de carbono. Os exemplos preferíveis incluem um átomo de hidrogênio, um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo iso-propila, um grupo n-butila, um grupo iso-butila, um grupo terc-butila, um grupo sec-butila e semelhantes. O núme-

ro de grupos hidrocarboneto substituído sobre a estrutura cíclica saturada de R.sup.3 N pode ser 1 ou mais.

- Exemplos dos compostos de perhidroquinolino-silano representados pela Fórmula geral 33 incluem etil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
- 5 n-propil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-propil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
n-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
terc-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
- 10 sec-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
n-pentil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-pentil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
ciclopentil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
n-hexil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
- 15 ciclohexil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
hexil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
n-octil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
fenil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
piperidino(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
- 20 dimetilamino(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-propóxi(perhidroquinolino)dimetóxi-silano,
terc-butóxi(perhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

- Exemplos dos compostos de metil perhidroquinolino-silano incluem etil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano, n-propil(2-metilperhidro-
- 25 quinolino)dimetóxi-silano, iso-propil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
n-butil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-butil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
terc-butil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
sec-butil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
- 30 n-pentil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
iso-pentil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
ciclopentil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,

- n-hexil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 ciclohexil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 hexil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 n-octil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 5 n-detil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 2-decalino(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 fenil(2-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(3-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(4-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 10 iso-propil(5-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(6-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(7-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(8-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(9-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano,
 15 iso-propil(10-metilperhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

- Dentre os compostos mencionados acima, etil(perhidro-
 quinolino)dimetóxi-silano, n-propil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, iso-
 propil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, n-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-
 silano, iso-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, terc-
 20 butil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, sec-butil(perhidroquinolino)dimetóxi-
 silano, ciclopentil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, n-
 hexil(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, piperidi-
 no(perhidroquinolino)dimetóxi-silano, terc-butóxi(perhidroquinolino)dimetóxi-
 silano, dietilamino(perhidroquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes são pre-
 25 feridos.

- Exemplos dos compostos de perhidroisoquinolino-silano representados pela
 Fórmula geral 34 incluem etil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-propil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 30 n-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 terc-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,

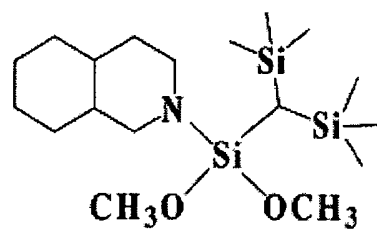
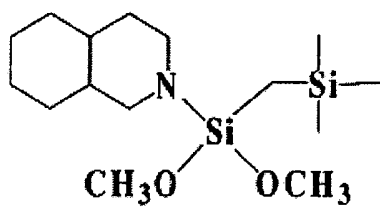
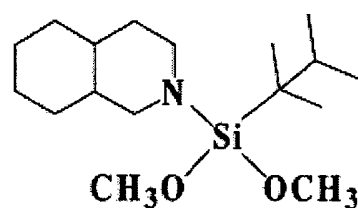
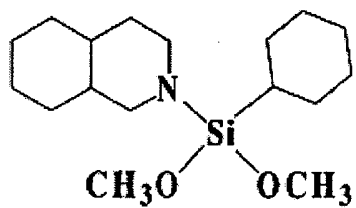
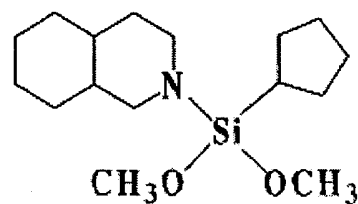
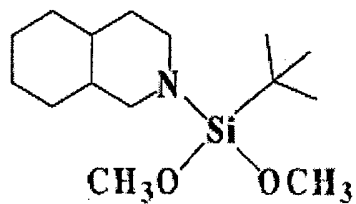
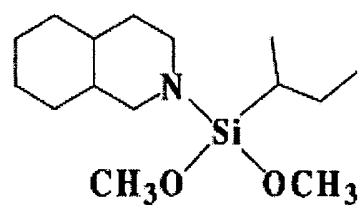
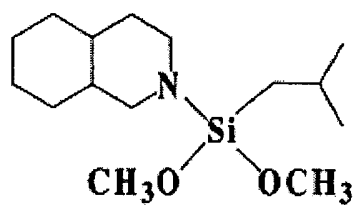
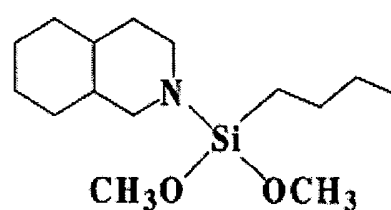
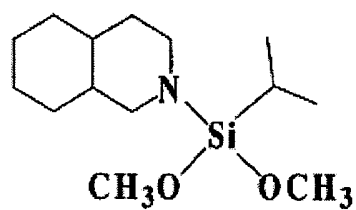
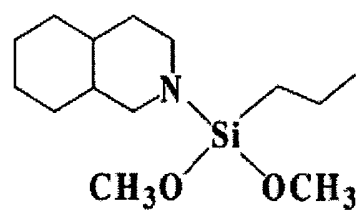
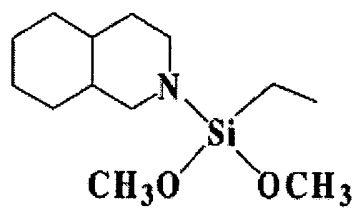
- sec-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-pentil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-pentil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 ciclopentil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 5 n-hexil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 ciclohextil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 hexil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-octil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-detil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 10 2-decalino(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 fenil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 piperidino(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 dimetilamino(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propóxi(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 15 terc-butóxi(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes.

- Exemplos dos compostos de metil perhidroisoquinolino-silano incluem etil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, n-propil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, iso-propil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, n-butil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, iso-butil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, terc-butil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, sec-butil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, n-pentil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, iso-pentil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, ciclopentil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, n-hexil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, ciclohextil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, hexil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 20 n-octil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, n-detil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 25 2-decalino(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,

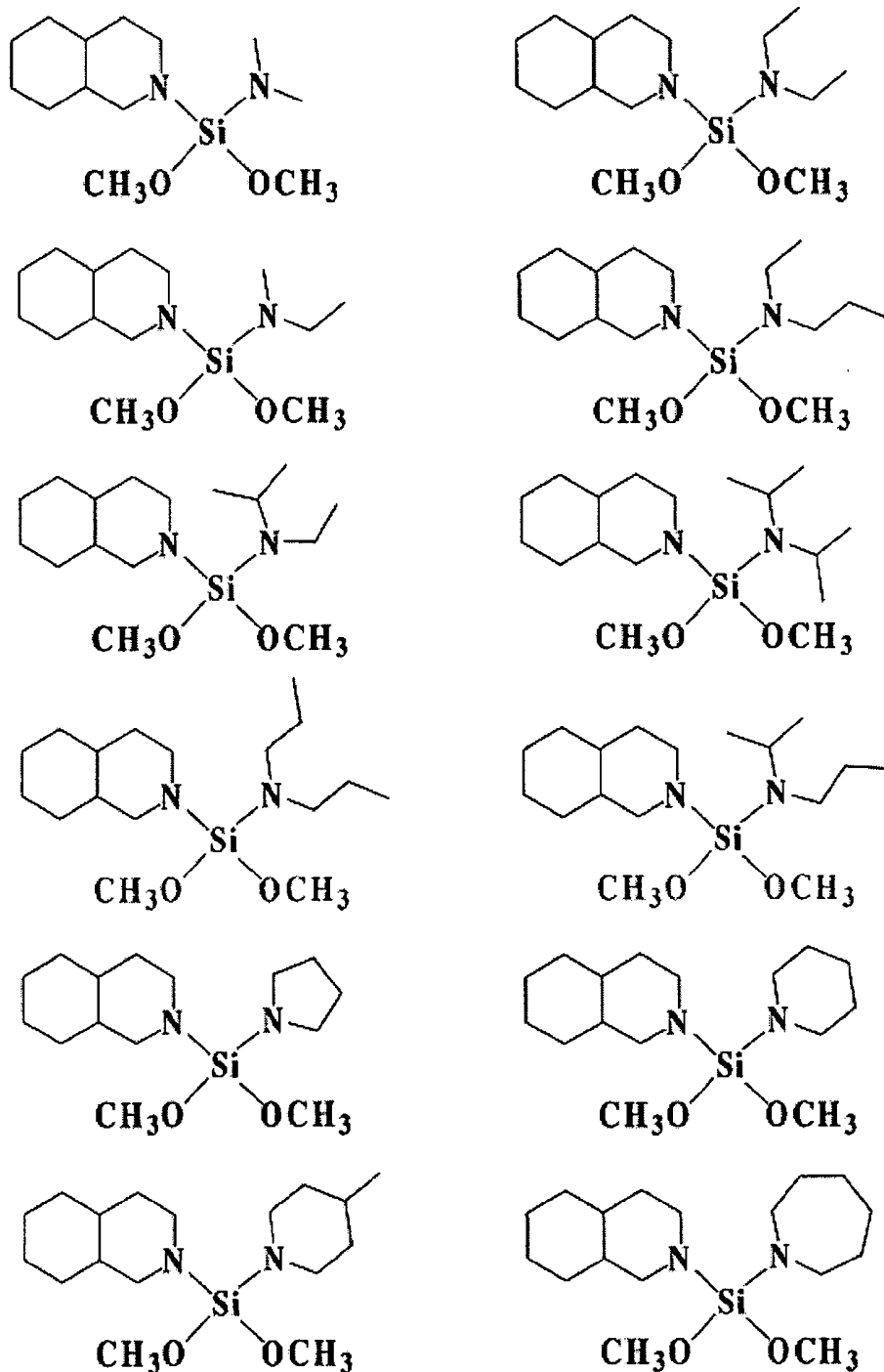
- fenil(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 piperidino(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 dimetilamino(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propóxi(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 5 terc-butóxi(2-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(3-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(4-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(5-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(6-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 10 iso-propil(7-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(8-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(9-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(10-metilperhidroisoquinolino)dimetóxi-silano
 e semelhantes.
- 15 Dentre os compostos mencionados acima, etil(perhidroisoqui-
 nolino)dimetóxi-silano,
 n-propil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 iso-propil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 20 iso-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 terc-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 sec-butil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 ciclopentil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 n-hexil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 25 piperidino(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 terc-butóxi(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano,
 dietilamino(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano e semelhantes são preferi-
 dos.

Exemplos específicos dos compostos de organossilício repre-
 30 sentados pela Fórmula geral 22 incluem um composto representado pela
 Fórmula química estrutural 35 ou 36.

Fórmula 35



Fórmula 36



Exemplos dos compostos de organossilício mencionados acima tendo dois grupos amino policíclicos saturados têm isômeros geométricos, uma vez que o grupo amino policíclico pode ter um cis- ou trans-isômero. Isto é, existem isômeros tais como (trans-policíclico amino)(trans-policíclico

amino)dialcóxi-silano, (cis-policíclico amino)(cis-policíclico amino)dialcóxi-silano, (trans-policíclico amino)(cis-policíclico amino)dialcóxi-silano. Exemplos específicos dos mesmos incluem bis(trans-perhidroquinolino)dimetóxi-silano, bis(cis-perhidroquinolino)dimetóxi-silano, bis(trans-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano, bis(cis-perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano. Qualquer um desses isômeros pode ser usado como o constituinte (D) na presente invenção, unicamente ou na forma de uma mistura. Outros compostos de organossilício, por exemplo, compostos existentes de organossilício, tais como ciclohexilmetildimetóxi-silano; dicitlopentildimetóxi-silano; diisopropil-
 5 dimetóxi-silano; di-n-butildimetóxi-silano; e metil-n-butildimetóxi-silano também podem ser empregados como o constituinte [D] da presente invenção.

Um composto de organossilício o qual é o constituinte de catalisador (D) representado pela Fórmula 21 pode ser sintetizado através de reação de tetrametóxi-silano ou diclorodimetóxi-silano com 2 quantidades equi-
 15 valentes de um sal de magnésio ou sal de lítio da amina secundária representada pela fórmula HNR. Ainda, o constituinte de catalisador (D) representado pela fórmula geral 22 pode ser sintetizado através de reação de um alquil trimetóxi-silano ou alquil clorodimetóxi-silano com um sal de magnésio ou sal de lítio da amina secundária representada pela fórmula HNR.

20 Quando os constituintes [C] e [D] são empregados, eles podem ser previamente misturados ou adicionados um a um no sistema de polimerização. Uma proporção molar misturada ($[C]/[D]$) está entre 0,01 e 3, de preferência entre 0,02 e 2 e mais preferivelmente entre 0,05 e 1.

O sistema catalisador consistindo nos constituintes catalisadores
 25 [A], [B], [C] e [D] exibe elevada atividade do catalisador e elevada resposta ao hidrogênio. Além disso, um polímero de α -olefina produzido tem elevada estereorregularidade e uma ampla distribuição de peso molecular. A distribuição de peso molecular tem uma proporção M_w/M_n derivada de um peso molecular gravimétrico médio, M_w , e um peso molecular numérico médio,
 30 M_n , em uma base de poliestireno em uma medição por GPC. Um valor da proporção é igual a ou maior do que 10, de preferência igual a ou maior do que 12 e mais preferivelmente igual a ou maior do que 15.

Uma vez que o polímero de α -olefina produzido usando-se o catalisador tem uma ampla distribuição de peso molecular, ele tem elevada viscoelasticidade do fundido. Particularmente, ele é excelente quanto à formação de filmes e semelhantes, bem como excelente quanto à solidez de moldagens injetadas, resistência ao calor e propriedades físicas mecânicas, tal como resistência à tensão, sem qualquer problema associado a déficits de aparência de moldagens, exemplificados por marcas de fluxo. O polímero de α -olefina produzido pela invenção pode ser empregado unicamente. Além disso, ele pode ser empregado como um material composto, em mistura com outros plásticos ou elastômeros e em combinação com reforços para enchedores inorgânicos ou orgânicos, tais como fibras de vidro e talco, e outros agentes com núcleo de cristal. Ele pode proporcionar excelente desempenho, não particularmente limitado, a materiais estruturais elétricos domésticos e automotivos.

Um método convencional de fabricação de polímeros de α -olefina com uma elevada resposta ao hidrogênio, elevada estereorregularidade e ampla distribuição de peso molecular é divulgado, por exemplo, no JP-A 2000-63417. Na polimerização a granel de propileno, contudo, a combinação convencional é difícil de obter uma distribuição de peso molecular de $M_w/M_n = 12$ sob a condição de pressão total de 3,8 MPa ou abaixo, ao mesmo tempo em que se mantém uma MFR de 120 e uma estereorregularidade de 98,5%. O uso do catalisador da invenção pode atingir esse valor alvo. A copolimerização com etileno ou outras α -olefinas pode produzir um copolímero com boa capacidade aleatória e uma elevada viscoelasticidade do fundido.

O polímero de α -olefina produzido usando-se o catalisador tem uma distribuição de peso molecular quase que similar àquela do polímero de α -olefina produzido com um catalisador convencional de tricloreto de titânio denominado o catalisador de segunda geração com uma baixa taxa de reação de polimerização. Portanto, ele tem boa moldabilidade e nenhum problema associado a déficits de aparência de moldagens, exemplificados por marcas de fluxo. O sistema catalisador para uso na invenção pode ser em-

pregado como uma alternativa ao catalisador de tricloreto de titânio. Uma vez que ele tem uma taxa de reação de polimerização muito maior do que aquela do catalisador de tricloreto de titânio, pode-se omitir a etapa de remoção de resíduos catalíticos de dentro do polímero ou a etapa de lavagem usando-se uma grande quantidade de solvente orgânico, o qual é essencialmente requerido na técnica. Isso é eficaz para simplificar os métodos de polimerização e reduzir os custos de produção.

Método de Polimerização de α -Olefinas

Para obtenção do objetivo acima, a presente invenção é dirigida a um método de polimerização de α -olefina ou copolimerização de α -olefinas na presença do catalisador de polimerização ou copolimerização de α -olefina. A polimerização no método para polimerização de α -olefina de acordo com a invenção inclui homopolimerização de α -olefinas, bem como copolimerização, tal como copolimerização em blocos de propileno de α -olefina e copolimerização aleatória da α -olefina propileno.

O método de polimerização de α -olefinas de acordo com a presente invenção inclui um método de polimerização em pasta fluida, no qual um solvente não polar, tal como propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano, é empregado. Ele também inclui um método de polimerização em fase gasosa, no qual um monômero no estado gasoso é contatado com um catalisador para polimerização; e um método de polimerização a granel, no qual um monômero no estado líquido é empregado como um solvente para polimerização no mesmo. Esses métodos de polimerização podem ser realizados através de polimerização contínua ou polimerização em batelada e a reação de polimerização pode ser realizada em um único estágio ou uma pluralidade de estágios com combinação dos métodos de polimerização acima.

Nos métodos de polimerização acima, uma pressão de polimerização é de 0,1 a 20 MPa, de preferência 0,5 a 6 MPa, uma temperatura de polimerização é 10 a 150°C, de preferência 30 a 100°C e mais preferivelmente 60 a 90°C e um tempo de polimerização é de 0,1 a 10 horas, de preferência 0,5 a 7 horas.

Através do uso do catalisador de polimerização ou copolimerização de α -olefina de acordo com a invenção, na polimerização a granel sob uma pressão de reação de 3,8 MPa, polimerização a granel de propileno sob uma pressão parcial de hidrogênio igual a ou menor do que 0,7 MPa é realizada. Nesse caso, é possível, para produzir um polímero de α -olefina tendo uma MFR igual a ou maior do que 400 medido a 230°C com um peso de 2,16 kg em conformidade com a ASTM D1238 e tendo uma fração mesopentade (mmmm) igual a ou maior do que 98,5%.

O polímero pode ser empregado em mistura com outros plásticos ou elastômeros e facilmente em misturas de reforços para enchedores inorgânicos ou orgânicos, tais como fibras de vidro e talco e outros agentes com núcleo de cristal. Uma vez que o polímero tem um pequeno peso molecular, quando ele é fundido e amassado com um copolímero de etileno/propileno, uma operação em uma temperatura menor é permitida com uma elevada viscosidade do copolímero, o qual dispersa o copolímero mais fina e uniformemente do que quando ele é amassado em uma temperatura maior. Além disso, é possível impedir um fenômeno de sangria que pode, muitas vezes, ser observado durante fusão e amassamento. Assim, o presente material é considerado como um excelente material composto que pode ser empregado para a produção, não particularmente limitado, de materiais estruturais elétricos domésticos e automotivos. Quando ele é empregado na assim denominada polimerização linear para produzir subsequentemente um copolímero de etileno/propileno após a produção do presente polímero, um excelente efeito pode ser mostrado.

De preferência, na presente invenção, a polimerização principal de α -olefinas é realizada após pré-polimerização de um etileno ou α -olefina de acordo com os vários métodos de polimerização acima. A pré-polimerização é eficaz para melhorar a taxa da reação de polimerização, melhorar a estereorregularidade do polímero e estabilizar a morfologia do polímero.

No método de pré-polimerização, o constituinte de catalisador sólido [A] é previamente contatado com o constituinte de composto de orga-

noalumínio [B] e o constituinte de composto de organossilício [C] ou com o constituinte de composto de organoalumínio [B], o constituinte de composto de organossilício [C] e o constituinte de composto de organossilício [D] para polimerizar uma quantidade limitada de etileno ou α -olefina para preparar
5 um sólido pré-polimerizado. Em outro caso, sem polimerização de etileno ou α -olefina, o constituinte de catalisador sólido [A] é contatado com o constituinte de composto de organoalumínio [B] e o constituinte de composto de organossilício [C] ou com o constituinte de composto de organoalumínio [B], o constituinte de composto de organossilício [C] e o constituinte de composto
10 de organossilício [D] a fim preparar um sólido preliminarmente composto.

Na presente invenção, o sólido pré-polimerizado ou o sólido preliminarmente composto pode ser empregado como o constituinte de catalisador sólido na polimerização principal. Nesse caso, durante a polimerização principal, o constituinte de composto de organossilício [C] ou o constituinte
15 de composto de organossilício [C] e o constituinte de composto de organossilício [D] podem ser omitidos e apenas o constituinte de composto de organossilício [D] pode ser omitido.

Após pré-polimerização na presença do catalisador consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], o constituinte de composto de organoalumínio [B] e o constituinte de composto de organossilício [D], subsequente polimerização ou copolimerização de uma α -olefina pode ser realizada com adição do constituinte de composto de organossilício [C]. Como o constituinte de composto de organossilício [D] relativamente caro é empregado apenas durante a pré-polimerização, mesmo uma pequena quantidade
20 mostra um efeito suficiente para o mesmo, resultando em custos reduzidos de polimerização de α -olefinas. Também nesse caso, o polímero de α -olefina com elevada estereorregularidade, elevada fluidez de fundido e ampla distribuição de peso molecular exibe boa moldabilidade e excelente propriedade contra déficits de aparência de moldagens, tais como marcas de
25 fluxo.
30

No método de contato da invenção, os constituintes [A], [B] e [C]; os constituintes [A], [B], [C] e [D]; ou os constituintes [A], [B] e [D] são mistu-

rados para reação a 0-100°C durante 0,1-10 horas usualmente. A ordem de mistura dos constituintes não está particularmente limitada, mas descobriu-se que uma ordem preferível é o constituinte [A], o constituinte [B] e o constituinte [C]; ou o constituinte [A], o constituinte [B], o constituinte [C] e o constituinte [D]. Após o método de contato, o sólido é limpo, filtrado e separado em um solvente de hidrocarboneto inativo, tal como n-heptano, então, ele é empregado como um constituinte de catalisador sólido na pré-polimerização ou na polimerização principal.

A pré-polimerização na invenção é obtida no método de polimerização em fase gasosa, no método de polimerização em pasta fluida e no método de polimerização a granel. O sólido produzido através da pré-polimerização é separado e, então, empregado para a polimerização principal ou ele é sucessivamente submetido, sem separação, à polimerização principal.

Um tempo de pré-polimerização é usualmente de 0,1 a 10 horas. De preferência, a pré-polimerização é continuada até que um pré-polímero seja produzido em 0,1 a 100 g por 1 g do constituinte de catalisador sólido. Se menos de 0,1 g por 1 g do constituinte de catalisador sólido, a taxa de reação de polimerização não é suficiente, resultando em muitos resíduos catalíticos e estereorregularidade insuficiente do polímero de α -olefina. Se mais de 100 g, a taxa de reação de polimerização e a cristalinidade do polímero de α -olefina podem ser, possivelmente, diminuídas. Uma temperatura de pré-polimerização é 0 a 100°C, de preferência 10-70°C na presença de cada constituinte do catalisador. Quando a pré-polimerização é realizada em uma elevada temperatura acima de 50°C, é preferível reduzir a concentração de etileno ou α -olefina ou diminuir o tempo de polimerização. De outro modo, é difícil controlar a produção do pré-polímero em 0,1 a 100 g por 1 g do constituinte de catalisador sólido. Além disso, a taxa de reação de polimerização pode diminuir na polimerização principal ou a cristalinidade do polímero de α -olefina produzido pode diminuir.

Uma quantidade do constituinte de composto de organoalumínio [B] durante a pré-polimerização é, usualmente, 0,5 a 1000 em uma propor-

- ção molar de Al/Ti com relação ao titânio no constituinte de catalisador sólido [A], de preferência 1 a 100. Uma quantidade do constituinte de composto de organossilício [C] é, usualmente, 0,01 a 5 em uma proporção molar de Si/Al com relação ao alumínio no constituinte [B], de preferência 0,05 a 1. Uma
- 5 quantidade de um constituinte misturado do constituinte de composto de organossilício [C] e o constituinte de composto de organossilício [D] é, usualmente, 0,01 a 1 em uma proporção molar de Si/Al com relação a um átomo de alumínio no constituinte [B], de preferência 0,08 a 0,5. Pode ser permitido que hidrogênio coexista durante a pré-polimerização, se requerido.
- 10 Na presente invenção, se o constituinte de composto de organoalumínio [B] é empregado durante a polimerização principal, uma quantidade do constituinte [B] é, usualmente, 0,1 a 1500 em uma proporção molar de Al/Ti com relação a um átomo de titânio no constituinte de catalisador sólido [A], de preferência 30 a 1000.
- 15 No método de polimerização de α -olefinas de acordo com a invenção, os constituintes de composto de organossilício [C] e [D] são adicionados, durante a polimerização principal da α -olefina, além do constituinte de composto de organoalumínio [B], a fim de melhorar adicionalmente a taxa de reação de polimerização e melhorar a estereorregularidade do polímero.
- 20 Na presente invenção, um agente de transferência de cadeia, tal como hidrogênio, pode ser empregado. Uma quantidade de hidrogênio para produzir um polímero de α -olefina com uma estereorregularidade, ponto de fusão e peso molecular desejados pode ser determinada apropriadamente, baseado no método de polimerização e nas condições de polimerização.
- 25 Usualmente, uma pressão parcial de hidrogênio está em uma faixa igual a ou abaixo de 3 MPa. Na presente invenção, para diminuir a temperatura de vedação pelo calor em um filme, para fins de diminuição do ponto de fusão e aumento da transparência do filme, durante polimerização da α -olefina, uma pequena quantidade de outra α -olefina pode ser copolimerizada.
- 30 Copolimerização em Blocos da α -Olefina Propileno

De forma a melhorar a resistência ao impacto em baixa temperatura de moldagens do polímero de α -olefina, o assim denominado copolí-

mero em blocos pode ser produzido através de copolimerização de dois ou mais tipos de α -olefinas após homopolimerização da α -olefina ou copolimerização da α -olefina com outra α -olefina.

Na produção de um copolímero em bloco da α -olefina propileno, um método específico inclui uma primeira etapa de homopolimerização de propileno e uma segunda etapa de copolimerização em bloco de um monômero combinado de propileno com uma outra α -olefina que não propileno. As primeira e segunda etapas podem incluir polimerização multiestágio. O propileno produzido na primeira etapa tem uma taxa de fluxo de fundido oscilando de 0,1 a 2000, de preferência 30 a 1000 e mais preferivelmente 100 a 700.

O propileno produzido na primeira etapa tem uma estereorregularidade na fração meso-pentade (mmmm) de 97,5% ou mais, de preferência 98,0% ou mais e mais preferivelmente 98,2% ou mais. O ponto de fusão (T_m) é de 161°C ou mais, de preferência 162°C ou mais e mais preferivelmente 162,5°C ou mais. O copolímero de propileno com a outra α -olefina que não propileno produzido na segunda etapa tem uma proporção (ou proporção em bloco = (rendimento do copolímero de propileno com a outra α -olefina que não propileno/quantidade total de polímero) x 100). A proporção tem uma faixa dentro de 1 a 50% em peso, de preferência 5 a 35% em peso e mais preferivelmente 20 a 30% em peso.

O sistema catalisador da invenção proporciona boa resposta ao hidrocarboneto, elevada taxa de reação de polimerização, elevada estereorregularidade do polímero de α -olefina produzido e elevada fluidez do fundido. Particularmente, na produção de um copolímero de etileno-propileno, um constituinte de homopolímero de propileno é empregado a 80 a 70% em peso e um constituinte de copolímero aleatório de propileno com a outra α -olefina que não propileno é empregado a 20 a 30% em peso. Nesse caso, após fusão e amassamento, o constituinte do copolímero aleatório de propileno com a outra α -olefina que não propileno não acarreta sangria na superfície do copolímero da α -olefina propileno em estrutura. Assim, é possível proporcionar um copolímero de α -olefina propileno tendo uma estrutura em

ilha. O presente material com menos sangria pode ser proporcionado como uma composição com menos viscosidade e capacidade de manipulação aperfeiçoada e como um produto com um valor comercial adicional.

Na primeira etapa, hidrogênio pode ser adicionado como um agente de transferência de cadeia para ajustar um peso molecular do polímero produzido, se requerido. Uma quantidade de hidrogênio para a produção do polímero tendo uma estereorregularidade (mmmm) e fluidez de fundido (MFR) desejadas pode ser determinada apropriadamente, baseado no método de polimerização e nas condições de polimerização. Geralmente, em uma temperatura de polimerização, isso corresponde a 0,005 a 1 MPa, de preferência 0,01 a 0.7 MPa em pressão de calibre.

Na presente invenção, a ordem de contato de cada constituinte do catalisador não está particularmente limitada. Acredita-se que não seja muito preferível permitir que o composto de organossilício do constituinte [C] entre em contato direto com o catalisador sólido do constituinte [A] apenas.

Após a produção do polímero cristalino através da homopolimerização de propileno na primeira etapa, propileno e uma outra α -olefina que não propileno são, subsequente, copolimerizados em fase gasosa na segunda etapa a fim de produzir um copolímero em bloco de propileno enquanto o sistema catalisador acima não está ativado.

O copolímero semelhante à borracha de propileno e da outra α -olefina que não propileno produzido na segunda etapa tem uma proporção de 3 a 50% em peso geralmente e mais preferivelmente 5 a 40% em peso com base na quantidade do copolímero em bloco todo. De preferência, a outra α -olefina que não propileno no copolímero semelhante à borracha tem uma proporção de 10 a 50% em peso.

Hidrogênio pode ser adicionado para copolimerizar na segunda etapa. Durante a reação de polimerização em fase gasosa de etileno/propileno no sistema catalisador da presente invenção, métodos de elevação da temperatura de reação, adição de um constituinte de organoalumínio, aumento da pressão monomérica, determinação dos diferentes tempos de polimerização para as primeira e segunda etapas e adição de outro cons-

tituinte doador são geralmente conhecidos para melhorar a taxa da reação de polimerização. Além disso, a coexistência de hidrogênio pode melhorar grandemente a taxa da reação de polimerização comparado ao sistema catalisador convencional ao mesmo tempo em que mantém elevada estereoregularidade e elevada fluidez de fundido. Como um resultado, um polímero de α -olefina com elevada solidez e excelente fluidez de fundido pode ser produzido com uma maior produtividade.

O padrão de polimerização da invenção pode incluir uma primeira etapa de polimerização a granel, na qual um monômero no estado líquido é empregado como um solvente para polimerização no mesmo; e uma segunda etapa de polimerização em fase gasosa, na qual um monômero em estado gasoso é contatado com um catalisador.

De preferência, a polimerização a granel pode ser realizada sob uma condição tal de temperatura e a pressão de modo a manter o monômero de propileno no estado líquido. A temperatura de polimerização é, geralmente, de 30 a 90°C, de preferência 50 a 80°C. Um tempo de polimerização oscila, geralmente, de 5 minutos a 5 horas.

A polimerização em fase gasosa pode ser realizada sob uma condição tal de temperatura e pressão de modo a manter o estado gasoso após introdução de um monômero misturado de propileno e outra α -olefina. A α -olefina inclui monoolefinas não cíclicas, tais como etileno, buteno-1, 3-metilbuteno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, 4-metilhexeno-1, octeno-1, estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, vinilciclohexano, vinilciclopentano, 2-vinilnaftaleno e 9-vinilantraceno; olefinas monocíclicas, tais como ciclopenteno, ciclohexeno e norborneno; e diolefinas, tais como dicitopentadieno, 5-etilidenonorborno-2, 4-vinilciclohexeno e 1,5-hexadieno.

A pressão de copolimerização geralmente oscila da pressão atmosférica a 3 MPa, de preferência da pressão atmosférica a 1,5 MPa. A temperatura de polimerização geralmente oscila entre 30 a 95°C, de preferência entre 40 a 80°C. O tempo de polimerização geralmente oscila de 30 minutos a 10 horas, de preferência entre 1 a 5 horas.

Um sólido catalisador consistindo essencialmente em magnésio, titânio, um elemento de halogênio e um doador de elétrons pode ser empregado como o constituinte de catalisador sólido [A]. Em tal caso, uma quantidade limitada de propileno pode ser pré-polimerizada antes de polimerização na primeira etapa usando-se o constituinte de catalisador sólido [A] na presença do constituinte de composto de organoalumínio [B] e o constituinte de composto de organossilício [C]. O sólido pré-polimerizado ou o sólido pré-polimerizado e, então, limpo, pode ser empregado na polimerização principal para melhorar a taxa de reação de polimerização por catalisador sólido e a estereorregularidade do polímero.

Na presente invenção, se o sólido pré-polimerizado é empregado como o constituinte de catalisador sólido na polimerização principal, o constituinte [C] pode ser omitido da polimerização principal. O método e o tempo de pré-polimerização são os mesmos conforme aqueles descritos acima.

A polimerização em fase gasosa do propileno com a outra α -olefina que não propileno realizada subsequente à homopolimerização de propileno produz um constituinte de borracha ou um copolímero de propileno com a outra α -olefina que não propileno. O copolímero pode ser obtido como um copolímero que tem um elevado teor de α -olefina, um elevado peso molecular e boa capacidade aleatória. Esse copolímero tem excelentes características, solidez e resistência ao impacto em baixa temperatura.

Copolimerização Aleatória da α -Olefina Propileno

O catalisador de polimerização ou copolimerização de α -olefina de acordo com a presente invenção pode ser empregado na copolimerização aleatória de um monômero misturado de propileno com uma outra α -olefina que não propileno.

A copolimerização aleatória do monômero misturado de propileno com a outra α -olefina que não propileno inclui um método de polimerização em pasta fluida, no qual um solvente não polar é empregado, tal como propano, butano, hexano, heptano e octano. Ela também inclui um método de polimerização em fase gasosa, no qual um monômero no estado gasoso

é empregado para polimerização; e um método de polimerização a granel, no qual um monômero no estado líquido é empregado como um solvente. Esses métodos de polimerização podem ser realizados através de polimerização contínua ou polimerização em batelada.

- 5 Na presente invenção, propileno e pelo menos uma α -olefina são copolimerizados a fim de produzir um copolímero. Alternativamente, propileno e uma outra α -olefina que não propileno podem ser copolimerizados ou propileno e dois ou mais tipos de outras α -olefinas que não propileno podem ser copolimerizados. A outra α -olefina que não propileno inclui etileno,
10 1-buteno,
 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 1-hexeno, vinil
 ciclohexano, ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno e
 5-etil-2-norborneno. Dentre esses, etileno, 1-buteno,
 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 1-hexeno e outros são preferíveis.
15 Quando propileno e uma outra α -olefina que não propileno são copolimerizados, a outra α -olefina é empregada, de preferência, a 0,005 a 0,17 moles e mais preferivelmente 0,01 a 0,1 mol por mol de propileno.

- Uma pressão de copolimerização oscila entre 0,1 a 20 MPa, de preferência 1 a 6 MPa. A temperatura de polimerização oscila entre 10 a
20 150°C, de preferência 30 a 100°C e mais preferivelmente 60 a 90°C. O tempo de polimerização geralmente oscila entre 0,1 a 10 horas, de preferência 0,5 a 7 horas. Hidrogênio pode ser adicionado como um agente de transferência de cadeia para ajustar o peso molecular do polímero produzido, se requerido. Uma quantidade de hidrogênio para produzir um polímero de α -
25 olefina com uma estereorregularidade e peso molecular desejados pode ser determinada apropriadamente baseado no método de polimerização e nas condições de polimerização. Na presente invenção, após o propileno ou outras α -olefinas serem pré-polimerizadas de acordo com os vários métodos de polimerização acima, o catalisador de pré-polimerização pode ser empregado para a polimerização principal. De preferência, na presença dos constituintes [A] e [B], ou dos constituintes [A], [B] e [C], propileno ou outras α -
30 olefinas podem ser pré-polimerizados. Uma proporção de pré-polimerização

oscila entre 0,1 a 300, de preferência 0,5 a 100 em proporção em peso de Pré-polímero/Constituinte [A]. A pré-polimerização pode ser realizada com os métodos em fase gasosa, em pasta fluida e densa. O constituinte sólido produzido na pré-polimerização pode ser separado e, então, empregado na polimerização principal ou pode ser empregado sem separação na polimerização principal. Se o pré-polímero é empregado como um constituinte de catalisador na polimerização principal, o constituinte [C] pode ser omitido da polimerização principal.

O sistema catalisador da invenção proporciona boa resposta ao hidrogênio, elevada taxa de reação de polimerização, elevada estereorregularidade do polímero de α -olefina produzido, boa capacidade aleatória e elevada fluidez de fundido. Em particular, uma vez que a resposta ao hidrogênio é grandemente aperfeiçoada comparado ao sistema catalisador convencional, uma α -olefina com elevada solidez e excelente fluidez de fundido pode ser produzida sem sacrifício da produtividade. Um filme altamente transparente pode ser produzido devido à boa capacidade aleatória. Um filme sem viscosidade originaria de um constituinte atático pode ser produzido em virtude da elevada estereorregularidade da parte de polipropileno. O uso do sistema catalisador da invenção pode proporcionar a produção de um copolímero em bloco de etileno-propileno com uma proporção de bloco de 10 a 50% em peso e a produção de um TPO feito em reator. O polímero de α -olefina produzido na invenção pode ser empregado sozinho. Além disso, ele pode ser empregado como um material composto, em mistura com outros plásticos ou elastômeros e em combinação com reforços para enchedores orgânicos e inorgânicos, tais como fibras de vidro e talco, e outros agentes com núcleo de cristal. Ele pode proporcionar excelente desempenho, não particularmente limitado, a materiais estruturais elétricos domésticos e automotivos.

Efeitos da Invenção

Conforme descrito acima, o sistema catalisador da invenção proporciona boa resposta ao hidrogênio, elevada taxa de reação de polimerização, elevada estereorregularidade do polímero de α -olefina produzido e

elevada fluidez do fundido.

Uma vez que o polímero de α -olefina produzido na invenção tem elevada estereorregularidade, ele proporciona excelentes propriedades físicas mecânicas, tais como solidez, resistência ao calor e resistência à tensão de moldagens injetadas. Isso é benéfico para afinar as moldagens injetadas. A boa fluidez do fundido do mesmo pode diminuir o ciclo de moldagem injetada e eliminar déficits de aparência de moldagens, exemplificados por marcas de fluxo de moldagens injetados. Um copolímero em blocos com outras α -olefinas pode conferir um impacto sobre a resistência e produzir um polímero de α -olefina com boa fluidez de fundido e excelente solidez e resistência ao impacto equilibradas. O polímero de α -olefina produzido na invenção pode ser empregado sozinho. Além disso, ele pode ser empregado como um material composto, em mistura com outros plásticos ou elastômeros e em combinação com reforços para enchedores orgânicos e inorgânicos, tais como fibras de vidro e talco, e outros agentes com núcleo de cristal. Ele pode proporcionar excelente desempenho, não particularmente limitado, a materiais estruturais elétricos domésticos e automotivos.

O uso do catalisador da invenção sobre a polimerização de α -olefina permite a produção de um polímero de α -olefina com elevada resposta ao hidrogênio, elevada taxa de polimerização, elevada estereorregularidade e boa fluidez de fundido. Em particular, uma vez que a resposta ao hidrogênio é grandemente aperfeiçoada comparado ao sistema de catalisador convencional, uma α -olefina com elevada solidez e excelente fluidez de fundido pode ser produzida sem sacrifício da produtividade. O uso do sistema catalisador da invenção pode proporcionar a produção de um copolímero em blocos de etileno-propileno com uma proporção de bloco de 10 a 50% em peso e a produção de um TPO feito em reator.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 mostra um espectro de massa de um constituinte [C] sintetizado ou dietilamino trietóxi silano.

A figura 2 mostra um diagrama de RMN empregado para identificação de um constituinte [C] sintetizado ou dietilamino trietóxi silano.

A figura 3 mostra um espectro de massa de um constituinte [C] sintetizado ou (perhidro isoquinolino) trietóxi silano.

A figura 4 mostra um espectro de massa de um constituinte [C] sintetizado ou (1,2,3,4-tetrahidro isoquinolino) trietóxi silano.

5 A figura 5 é um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização de um constituinte de catalisador para uso no Exemplo Experimental 1.

A figura 6 é um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização de um constituinte de catalisador para uso no Exemplo
10 Experimental 3.

A figura 7 é um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização de um constituinte de catalisador para uso no Exemplo Experimental 4.

A figura 8 é um gráfico mostrando as curvas de distribuição de
15 peso molecular por GPC do Exemplo 1 (50:50), Exemplo Comparativo 11 (50:50) e Exemplo 1 (100:0) no Exemplo Experimental 4.

A figura 9 é um gráfico mostrando as relações entre uma quantidade preparada de hidrogênio (MPa) e uma MFR.

A figura 10 é um gráfico mostrando as relações entre a resposta
20 ao hidrogênio e a estereorregularidade.

A figura 11 é um gráfico mostrando as curvas de distribuição de peso molecular por GPC do Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 3 no Exemplo Experimental 8.

A figura 12 é um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização de um constituinte de catalisador para uso no Exemplo
25 Experimental 9.

A figura 13 é um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização de um constituinte de catalisador para uso no Exemplo Experimental 10.

30 A figura 14 mostra uma microfotografia (4000 vezes) de extrusões de um copolímero em blocos de etileno-propileno produzido no Exemplo Experimental 12 usando-se um constituinte de catalisador de acordo com

o Exemplo 1.

A figura 15 mostra uma microfotografia (4000 vezes) de extrusões de um copolímero em bloco de etileno-propileno produzido no Exemplo Experimental 12 usando-se um constituinte de catalisador de acordo com o

5 Exemplo Comparativo 3.

Melhor Modo para Realização da Invenção

Exemplos da presente invenção mostrados nas Tabelas 1-4 serão agora descritos abaixo. A presente invenção não está limitada à descrição do Exemplos abaixo descritos.

10

Tabela 1

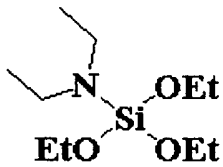
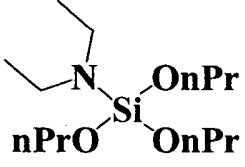
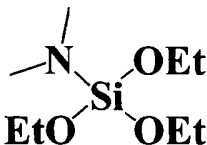
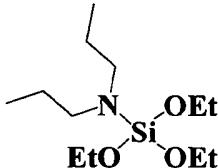
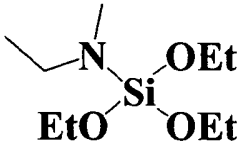
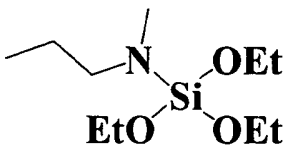
	Composto	Fórmula
Exemplo 1	Dietilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 2	Dietilaminotri-n-propóxi-silano	
Exemplo 3	Dimetilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 4	Di-n-propilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 5	Metiletilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 6	Metil-n-propilaminotrietóxi-silano	

Tabela 2

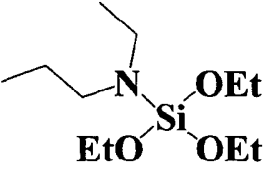
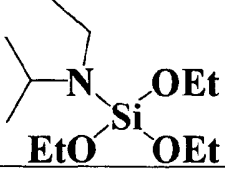
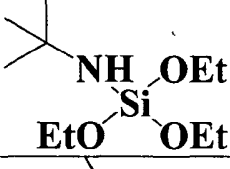
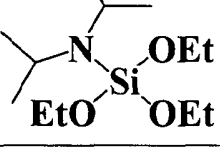
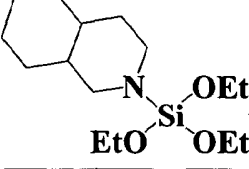
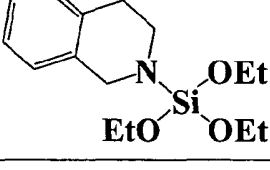
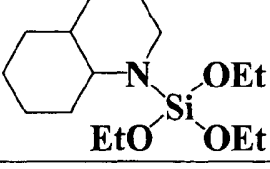
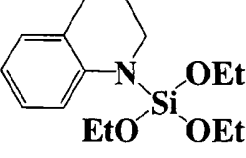
	Composto	Fórmula
Exemplo 7	Etil-n-propilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 8	Etilisopropilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 9	t-butilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 10	Di-isopropilaminotrietóxi-silano	
Exemplo 11	(Perhidroisoquinolino)trietóxi-silano	
Exemplo 12	(1,2,3,4-tetrahidro isoquinolino)trietóxi-silano	
Exemplo 13	(Perhidroquinolino)trietóxi-silano	

Tabela 3

	Composto	Fórmula
Exemplo 14	(1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietóxi-silano	

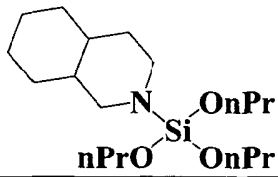
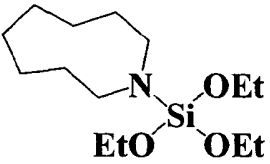
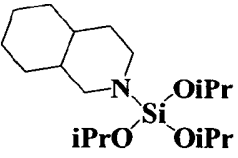
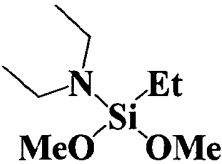
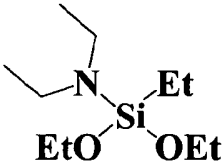
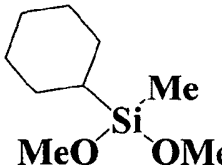
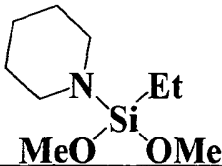
	Composto	Fórmula
Exemplo 15	(Perhidroisoquinolino)tri-n-propóxi-silano	
Exemplo 16	Octametilenoiminotrietóxi-silano	
Exemplo 17	(Perhidroisoquinolino)tri(isopropóxi)-silano	
Exemplo 18	(Perhidroisoquinolino)tri-n-butóxi-silano	

Tabela 4

	Composto	Fórmula
Exemplo Comparativo 1	etil(dietilamino)dimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 2	etil(dietilamino)dietóxi-silano	
Exemplo Comparativo 3	ciclohexil(metil)dimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 4	etil(piperidino)dimetóxi-silano	

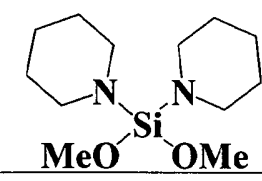
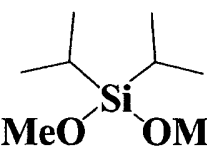
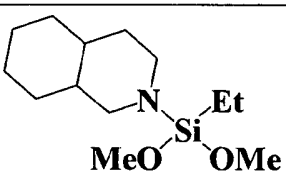
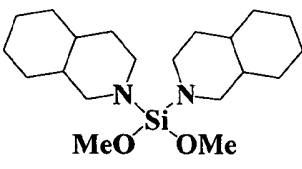
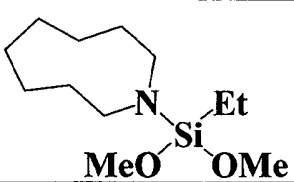
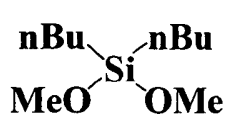
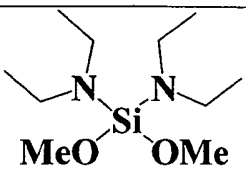
	Composto	Fórmula
Exemplo Comparativo 5	di(piperidino)dimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 6	di-isopropildimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 7	diciclopentildimetóxi-silano	

Tabela 5

	Composto	Fórmula
Exemplo Comparativo 8	etil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 9	bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 10	etilazaciclononodimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 11	di-n-butildimetóxi-silano	
Exemplo Comparativo 12	bis(dietilamino)dimetóxi-silano	

	Composto	Fórmula
Exemplo Comparativo 13	diciclopentildimetóxi-silano	

Exemplo 1

Dietilaminotrietóxi-silano foi sintetizado como o Exemplo 1 da seguinte maneira. Primeiro, em um frasco com quatro gargalos (volume de 1L) equipado com um agitador com vedação a ímã e um funil de gotejamento, 100 mL de tolueno, 10 mL de tetrahidrofurano e 14,6 g (0,2 mol) de dietilamina foram introduzidos e, então, misturados e agitados. Um Reagente de Grignard (titulação = 1,71 mol/L) é, por outro lado, fornecido a 129 mL (0,22 mol) no funil de gotejamento. Após o que, enquanto se agita, o Reagente de Grignard é gotejado do funil de gotejamento no frasco em temperatura ambiente (resfriamento com ar), consumindo 30 minutos. Após término do gotejamento, a agitação foi realizada a 60°C durante uma hora para reação de troca de Grignard. Então, 41,7 g (0,2 moles) de tetraetóxi-silano anteriormente introduzido no funil de gotejamento são gotejados no frasco, consumindo 15 minutos. Após término do gotejamento, uma reação foi realizada a 60°C durante 2 horas. Nesse momento, um sólido de cloreto de etóxi magnésio é depositado no frasco. A solução de reação foi parcialmente extraída para confirmar a geração do produto alvo através de cromatografia gasosa. Então, em ambiente de nitrogênio, a solução reagida no frasco foi inteiramente transferida do mesmo para um recipiente equipado com um filtro de vidro G4 para filtração de pressão com nitrogênio em baixa pressão (0,01 MPa). O resíduo filtrado (clorito de etóxi magnésio) foi limpo e filtrado com tolueno repetidamente até que o produto alvo não pudesse ser confirmado no filtrado. O filtrado e a solução misturada do resíduo filtrado e o limpador foram condensados sob pressão reduzida para assentar e remover os constituintes de solvente, tal como tolueno, e subsequente destilados e purificados para recuperar o produto alvo. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de

57,5°C/5 mmHg e uma pureza por GC de 98,0%. O produto alvo é identificado através de cromatografia em massa gasosa, da qual o espectro de massa é mostrado na Figura 1 e a RMN é mostrada na Figura 2.

Exemplo 2

5 Dietilaminotri-n-propóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 2. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 52,9 g de n-propóxi-silano ao invés de 41,7 g de tetraetóxi-silano. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 72,0°C/5
10 mmHg e uma pureza por GC de 97,0%.

Exemplo 3

 Dimetilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 3. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 9,0 g de dimetilamina ao invés de
15 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 81,0°C/48 mmHg e uma pureza por GC de 95,0%.

Exemplo 4

 Di-n-propilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 4. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 20,2 g de di-n-propilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 65,0°C/5
20 mmHg e uma pureza por GC de 96,1%.

Exemplo 5

 Metiletilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 5. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 11,8 g de metiletilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 57,0°C/6 mmHg e uma
30 pureza por GC de 98,2%.

Exemplo 6

Metil-n-propilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo6. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 14,6 g de metil-n-propilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um liquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 58,5°C/5 mmHg e uma pureza por GC de 97,6%.

Exemplo 7

Etil-n-propilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo7. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 17,4 g de etil-n-propilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um liquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 85,0°C/4 mmHg e uma pureza por GC de 99,5%.

Exemplo 8

Etilisopropilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo8. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 17,4 g de etilisopropilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um liquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 62,0°C/5 mmHg e uma pureza por GC de 98,0%.

Exemplo 9

T-butilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo9. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 14,6 g de t-butilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um liquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 31,0°C/0,4 mmHg e uma pureza por GC de 96,6%.

Exemplo 10

Di-isopropilaminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo10. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de 20,2 g de di-isopropilamina ao invés de 14,6 g de dietilamina. O produto alvo é um liquido com uma apa-

rência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 60,0°C/0,5 mmHg e uma pureza por GC de 98,0%.

Exemplo 11

(Perhidroisoquinolino)trietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 11 da seguinte maneira. Em um ambiente de nitrogênio, em um frasco com quatro gargalos (volume de 1L) equipado com um agitador com vedação a ímã e um funil de gotejamento, 100 mL de tolueno, 10 mL de tetrahidrofurano e 27,8 g (0,2 mol) de perhidro isoquinolina (trans = 100%) foram introduzidos e, então, misturados e agitados. Um Reagente de Grignard (titulação = 1,71 mol/L) é, por outro lado, fornecido a 129 mL (0,22 mol) ao funil de gotejamento. Após o que, enquanto se agita, o Reagente de Grignard é gotejado no funil de adição no frasco em temperatura ambiente (resfriamento a ar), consumindo 30 minutos. Após término do gotejamento, a temperatura foi elevada até 60°C e a agitação foi realizada durante uma hora para reação de troca de Grignard. Então, 41,7 g (0,2 mol) de tetraetóxi silano anteriormente introduzidos no funil de gotejamento são gotejados no frasco, consumindo 15 minutos. Após término do gotejamento, uma reação foi adicionalmente realizada a 60°C durante 2 horas. Nesse momento, um sólido de cloreto de etóxi magnésio foi depositado no frasco. A solução reagida foi parcialmente extraída para confirmar a geração do produto alvo através de cromatografia gasosa. Então, em ambiente de nitrogênio, a solução reagida no frasco foi totalmente transferida do mesmo para um recipiente equipado com um filtro de vidro G4 para filtração de pressão com nitrogênio em baixa pressão (0,01 MPa). O resíduo filtrado (cloreto de etóxi magnésio) foi limpo e filtrado com tolueno repetidamente até que o produto alvo não pudesse ser confirmado no filtrado. O filtrado e a solução misturada do resíduo filtrado e o limpador foram condensados sob pressão reduzida para assentar e remover os constituintes de solvente tal como tolueno e subseqüentemente destilados e purificados para recuperar o produto alvo. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 127°C/0,5 mmHg e uma pureza por GC de 99,6%. O produto alvo é identificado através de cromatografia em massa gasosa, da qual o espectro de

massa é mostrado na Figura 3.

Exemplo 12

(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino)trietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 12. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 24 g de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina ao invés de 27,8 g de perhidroisoquinolina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 152°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 97,9%. O produto alvo é identificado através de cromatografia em massa gasosa, da qual o espectro de massa é mostrado na Figura 4.

Exemplo 13

(Perhidroquinolino)trietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 13. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 27,8 g de perhidroquinolina ao invés de 27,8 g de perhidroisoquinolina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 151°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 96,3%.

Exemplo 14

(1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 14. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 24,0 g de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina ao invés de 27,8 g de perhidroisoquinolina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 150°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 98,5%.

Exemplo 15

(Perhidroisoquinolino)tri-n-propóxisilano foi sintetizado conforme o exemplo 15. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 52,9 g de tetra-n-propóxi-silano ao invés de 41,7 g de tetraetóxi-silano. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 120°C/0,1 mmHg e uma pureza por GC de 96,6%.

Exemplo 16

Octametilenoiminotrietóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 16. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 25,5 g de octametilenoimina ao invés de 27,8 g de perhidroisoquinolina. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 132°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 98,7%.

Exemplo 17

(Perhidroisoquinolino)triisopropóxi-silano foi sintetizado conforme o exemplo 17. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 52,9 g de tetraisopropóxi-silano ao invés de 41,7 g de tetraetóxi-silano. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 147°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 96,8%.

Exemplo 18

(Perhidroisoquinolino)tri-n-butóxisilano foi sintetizado conforme o exemplo 18. Essa síntese foi realizada da mesma maneira conforme o método de síntese do Exemplo 11, exceto quanto ao uso de 64,1 g de tetra-n-butóxi-silano ao invés de 41,7 g de tetraetóxi-silano. O produto alvo é um líquido com uma aparência transparente incolor, o qual tem um ponto de ebulição de 129°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 99,4%.

Exemplos Comparativos

O Exemplo Comparativo 1 emprega etil(dietilamino)dimetóxi-silano, o qual é descrito no exemplo do JP-A 8-3215. O Exemplo Comparativo 2 emprega etil(dietilamino)diétoxi-silano. O Exemplo Comparativo 3 emprega ciclohexil(metil)dimetóxi-silano, o qual está industrialmente disponível. O Exemplo Comparativo 4 emprega etil(piperidino)dimetóxi-silano, o qual é descrito no exemplo do JP-A 8-120021. O Exemplo comparativo 5 emprega di(piperidino)dimetóxi-silano, o qual é descrito no exemplo do JP-A 8-143621. O Exemplo comparativo 6 emprega diisopropildimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 7 emprega dicitlopentildimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 8 emprega etil(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano. O Exemplo

Comparativo 9 emprega bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 8 emprega etilazaciclonoanodimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 11 emprega di-n-butildimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 12 emprega bis(dietilamino)dimetóxi-silano. O Exemplo comparativo 13 emprega díciclopentildimetóxi-silano.

Nos Exemplos experimentais a seguir, o termo taxa de reação de polimerização significa um rendimento (kg) do polímero obtido por 1 g do catalisador sólido.

Taxa de fluxo de fundido (M.F.R.) é determinada através de medição de uma quantidade em peso (g) de um polímero fundido em uma temperatura de 200°C e sob uma carga de 2,16 kg durante 10 minutos de acordo com o método prescrito na ASTM-D1238. H.I significa a proporção (%) em peso de polímero insolúvel para polímero preparado, quando o teste de extração do polímero é feito através de uso de n-heptano em ebulição durante 6 horas.

Ponto de fusão (T_m) é medido através de uso de DSC (modelo:ASC-5200, fabricado pela Seiko Denshi Kohgyo, Co.). Como as condições de medição, 10 mg de polímero de propileno são aquecidos em uma temperatura de 23°C a 230°C com um gradiente de temperatura de 10°C por minuto, após o que o polímero é mantido como está durante 15 minutos, então, a temperatura é diminuída de 230°C para 40°C com um gradiente de temperatura de 5°C por minuto. O ponto de fusão é medido como um ponto em que o polímero assim tratado é refundido através de aquecimento de 40°C a 230°C através de um gradiente de temperatura de 10°C por minuto.

Estereorregularidade do polímero é determinada a partir da fração meso-pentade (mmmm)(%) obtida através de microtaticidade, o que significa que uma das indicações de estereorregularidade do polímero é calculada a partir da proporção de resistências de pico de espectros por ¹³C-RMN de acordo com o método descrito em "Macromolecules, Vol 8, página 687, (1975)". O espectro de ¹³C-RMN é medido por meio de um aparelho de modelo EX400 (fabricado pela JEOL Ltda.) em uma temperatura de 130°C e um número de explorações de 800, usando-se TMS como a substância pa-

drão e o-diclorobenzeno como um solvente.

H.I indica uma proporção (peso de polímero insolúvel/peso de polímero preparado $\times 100$) após extração de testagem do polímero com n-heptano em ebulição durante seis horas.

- 5 Distribuição de peso molecular de um polímero é calculada a partir da proporção (M_w/M_n) de peso molecular gravimétrico médio (M_w) e peso molecular numérico médio (M_n) e da taxa (M_z/M_w) de peso molecular z-médio (M_z) e peso molecular médio (M_w), os quais são determinados usando-se poliestireno como a substância padrão, um instrumento de GPC
- 10 (modelo: tipo 150CV, fabricado pela Waters, & Co.), o-diclorobenzeno como o solvente, coluna de SHODEX, temperatura de 145°C e concentração de 0,05% em peso.

- O % em peso de constituinte de borracha (constituinte solúvel em p-xileno em temperatura ambiente) foi medido da seguinte maneira. 5 g
- 15 de copolímero em bloco são dissolvidos em 500 ml de p-xileno a 135°C , consumindo uma hora, então, lentamente esfriados e deixados em temperatura ambiente durante uma noite. Em seguida, os constituintes solúveis e insolúveis em p-xileno foram centrifugados para depositar o constituinte solúvel com acetona, então, filtrado através de um filtro de vidro sob pressão
- 20 reduzida e o produto depositado foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante cinco horas. O constituinte de borracha filtrado e separado foi pesado para calcular o % em peso de constituinte de borracha.

- O teor de etileno em constituinte de borracha e o teor de etileno em constituinte insolúvel em p-xileno em temperatura ambiente foram medi-
- 25 dos da seguinte maneira. Uma amostra foi aquecida e dissolvida sobre uma placa térmica quente, então, pressurizados e esfriados, e resfriados durante banho de água para moldar aproximadamente $30\ \mu$ de filme. Esse filme foi medido com relação a picos a $974\ \text{cm}^{-1}$ e $720\ \text{cm}^{-1}$ com um espectrofotômetro infravermelho para calcular o teor de etileno baseado em uma curva ana-
- 30 lítica previamente formada.

Viscosidade inerente $[\eta]$ do constituinte de borracha foi medida da seguinte maneira. 20 mg de amostra foram precisamente medidos em um

frasco volumétrico de 25 ml, então, 20 mg de decalina que contém 0,3% de BHT foram adicionados à mesma. A amostra foi totalmente dissolvida a 135°C e 20 ml da solução dissolvida são transferidos para um viscosímetro usando-se um conjunto de banho termostático a 135°C. Então, um tempo de
5 passagem designado pelas linhas marcadas foi medido para derivar a viscosidade $[\eta]$ do constituinte de borracha usando-se uma equação de viscosidade.

A capacidade aleatória (r_1r_2) foi calculada a partir de uma proporção de intensidade de pico da proporção de espectro por ^{13}C -RMN baseado em K. Soga e colaboradores, POLYMER COMMUNICATIONS 32, No.
10 10, 310 (1991).

O teor de etileno foi calculado após formação de um filme através de prensagem a quente de uma amostra usando-se um espaçador com uma espessura de 0,3 mm e usando-se uma tecnologia de espectro por infravermelho para compensar a espessura a partir de uma curva analítica.
15

Exemplo experimental 1 (Homopolimerização de propileno)

Como Exemplo Experimental 1, homopolimerização de Propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de
20 organoalumínio [B] e no constituinte de catalisador [C] de acordo com os Exemplos 1-9. No Exemplo Experimental 1, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como experimentos comparativos, a homopolimerização de propileno foi realizada
25 usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e dos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos comparativos 1-3.

Uma autoclave com volume interno de 25 L composta de aço
30 inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: uma pasta fluida de n-heptano como o constituinte de catalisador

sólido [A] a 5×10^{-3} mmoles em uma base de átomo de titânio; um tri(etil)alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 2,0 mmoles; e os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos comparativos 1-9 e os constituintes catalisadores de acordo com os Exemplos comparativos 1-3 a 0,36 mmol. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos seqüencialmente nos mesmos. Após esfriar o interior da autoclave para 10°C, a agitação foi iniciada e pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para até 70°C, então, a polimerização foi ainda realizada a 70°C durante uma hora sob uma pressão de polimerização de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir um polipropileno em pó branco. Um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização dos constituintes catalisadores para uso no Exemplo experimental 1 é mostrado na Figura 5 e os resultados experimentais são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6

	Temperatura de polimerização	Pressão de hidrogênio preparado (MPa)	Taxa de reação de polimerização (Kg/g·Cat,h)	MFR (g/10 minutos)	Tm (°C)	Mmmm (%)
Exemplo 1	70	0,4	43,9	444	162,7	98,9
Exemplo 2	70	0,4	32,9	1000	159,6	95,8
Exemplo 3	70	0,4	38,6	533	161,3	98,4
Exemplo 4	70	0,4	35,2	800	160,2	96,6
Exemplo 5	70	0,4	38,7	615	161,3	98,3
Exemplo 6	70	0,4	46,2	533	162,0	98,0
Exemplo 7	70	0,4	41,4	533	161,9	98,7
Exemplo 8	70	0,4	42,2	666	161,8	98,4
Exemplo 9	70	0,4	53,0	615	162,4	97,6
Exemplo Comparativo 1	70	0,4	37,8	120	162,3	98,1

	Temperatura de polimerização	Pressão de hidrogênio preparado (MPa)	Taxa de reação de polimerização (Kg/g·Cat,h)	MFR (g/10 minutos)	Tm (°C)	Mmmm (%)
Exemplo Comparativo 2	70	0,4	37,3	600	161,8	97,1
Exemplo Comparativo 3	70	0,4	42,6	76,5	162,2	98,0

Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 1 é empregado, a taxa de reação de polimerização, resposta ao hidrogênio e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-9 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 2 é empregado, a taxa de reação de polimerização e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-9 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 é empregado, a resposta ao hidrogênio e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-9 são empregados.

Exemplo Experimental 2 (Homopolimerização de propileno)

Como exemplo experimental 2, a homopolimerização de propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], no constituinte de composto de organoalumínio [B] e nos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos 1-4. Como experimentos comparativos, homopolimerização de propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], no constituinte de composto de organoalumínio [B] e nos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos comparativos 1-3.

O Exemplo experimental 2 difere do Exemplo experimental 1 quanto ao método a seguir para ajustar o constituinte de catalisador sólido

[A]. Isto é, 40 mL de n-decano, 7,1 g ($7,5 \times 10^{-2}$ moles) de cloreto de magnésio anidro, 35 ml ($2,2 \times 10^{-1}$ moles) de álcool 2-etilhexílico foram adicionados e misturados em um frasco (volume de 0,2 L) equipado com um agitador com vedação a imã. Então, a temperatura no sistema é controlada a 130°C e a agitação foi realizada durante duas horas a fim de formar uma solução uniforme. 1,7 g ($1,2 \times 10^{-2}$ moles) de anidrido ftálico foram adicionados à solução uniforme, então, uma outra reação foi realizada durante mais uma hora a 130°C e, após o que, a temperatura foi esfriada para a temperatura ambiente. Por outro lado, 200 ml (1,8 mmoles) de tetraclore titânio e 0,71 g ($7,5 \times 10^{-3}$ moles) de cloreto de magnésio anidro foram suspensos e mantidos a -20°C em um frasco (volume de 0,5 L) equipado com um agitador com vedação a imã e um filtro de vidro G4. A quantidade toda da solução uniforme foi gotejada no frasco, consumindo uma hora. Após gotejamento, a temperatura no sistema foi elevada para 110°C, então, 5 mL ($1,8 \times 10^{-2}$ moles) de orto-ftalato de diiso-butila foram adicionados, agitando adicionalmente e a reação foi realizada durante duas horas. Após reação, a filtração térmica foi realizada para extrair um constituinte sólido. Esse constituinte sólido foi ressuspenso em 300 mL de 2,4-dicloro tolueno e uma reação foi realizada a 130°C durante uma hora. Após reação, filtração térmica foi realizada para extrair um constituinte sólido. O constituinte sólido foi limpo com n-decano e n-hexano até que qualquer composto de titânio não pudesse ser detectado na solução de limpeza. Então, o constituinte sólido foi seco para se obter um constituinte de catalisador sólido em pó [A]. O teor de titânio no constituinte de catalisador sólido foi medido e verificou-se que era de 1,1% em peso. Verificou-se que o teor de diiso-butilorto-ftalato era de 10,8% em peso. Polimerização de propileno foi realizada similarmente ao Exemplo experimental 1. O resultado do Exemplo experimental 2 é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7

	Temperatura de polimerização	Pressão de hidrogênio preparado (MPa)	Taxa de reação de polimerização (Kg/g Cat,h)	MFR (g/10 minutos)	Tm (°C)	Mmmm (%)
Exemplo 1	70	0,4	27,1	666	162,2	98,2
Exemplo 2	70	0,4	20,8	1800	158,9	94,9
Exemplo 3	70	0,4	23,1	330	161,5	97,2
Exemplo 4	70	0,4	21,6	1200	159,7	95,9
Exemplo Comparativo 1	70	0,4	22,5	180	162,1	97,5
Exemplo Comparativo 2	70	0,4	24,1	800	161,5	96,1
Exemplo Comparativo 3	70	0,4	21,6	199	161,8	97,0

Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 1 é empregado, a taxa de reação de polimerização, resposta ao hidrogênio e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-4 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 2 é empregado, a taxa de reação de polimerização e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-4 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 é empregado, a resposta ao hidrogênio e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 1-4 são empregados.

15 Exemplo Experimental 3 (Homopolimerização de propileno)

Como exemplo experimental 3, a homopolimerização de propile-

no foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], no constituinte de composto de organoalumínio [B] e nos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos 11-15. Como experimentos comparativos, homopolimerização de propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], no constituinte de composto de organoalumínio [B] e nos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos comparativos 3-5.

O constituinte de catalisador sólido [A] que foi ajustado da seguinte maneira é empregado no Exemplo experimental 3. Isto é, 400 mL de tolueno e 80 g (0,7 mol) de dietóxi magnésio foram adicionados e suspensos em um frasco (volume de 1 L) equipado com um agitação com vedação a ímã. Também, em outro frasco (volume de 1 L) equipado com o agitador com vedação a ímã e um filtro de vidro G4, 200 mL de tolueno e 154 ml (1,4 mol) de tetraclore titânio foram adicionados e agitados a fim de preparar uma solução misturada. A suspensão acima foi adicionada ao mesmo, seguido por uma reação a 5°C durante 1 hora. Então, 11,6 mL (0,04 mol) de ortoftalato de di-n-butila foram introduzidos no mesmo, seguido por uma reação a 90°C durante duas horas. Após reação, filtração e limpeza com 500 mL de tolueno foram repetidas 4 vezes. Então, 500 mL de tolueno e 154 mL (1,4 mol) de tetraclore titânio foram adicionados ao mesmo, seguido por agitação e reação a 150°C durante duas horas. Após reação, filtração e limpeza com 500 mL de n-heptano foram repetidas 5 vezes, seguido por secagem sob pressão reduzida a fim de se obter um constituinte de catalisador sólido em pó [A]. O teor de titânio no constituinte de catalisador sólido foi medido e verificou-se que era de 3,43% em peso.

Homopolimerização de propileno foi realizada da seguinte maneira. Uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, o interior da qual é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano como o constituinte de catalisador sólido [A] anteriormente obtido a 5×10^{-3} mmoles com base em átomo de titânio; tri(etil)

alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 2,0 mmoles; e os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 11 a 17 ou os constituintes catalisadores de acordo com os Exemplos comparativos 3 a 5 a 0,36 mmol. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos sequencialmente na mesma. Após esfriar o interior da autoclave para 10°C, agitação foi iniciada e pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para 70°C, então, a polimerização foi ainda realizada a 70°C durante uma hora sob uma pressão de polimerização de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir polipropileno em pó branco. Um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização dos constituintes catalisadores para uso no Exemplo experimental 3 é mostrado na figura 6 e os resultados do experimento são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8

Temperatura de polimerização	Pressão de hidrogênio preparado (MPa)	Taxa de reação de polimerização (Kg/g·Cat,h)	MFR (g/10 minutos)	Tm (°C)	Mmmm (%)	Temperatura de polimerização
Exemplo 11	70	0,4	44,6	380	163,2	98,8
Exemplo 12	70	0,4	44,5	421	162,5	98,8
Exemplo 13	70	0,4	40,2	400	162,6	98,7
Exemplo 14	70	0,4	41,1	444	162,5	98,7
Exemplo 15	70	0,4	32,0	1000	159,9	96,4
Exemplo Comparativo 3	70	0,4	42,6	76,5	162,2	98,0
Exemplo Comparativo 4	70	0,4	39,7	154	162,4	98,4
Exemplo Comparativo 5	70	0,4	40,2	121	162,4	98,5

Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo

com o Exemplo comparativo 3 é empregado, a resposta ao hidrogênio é particularmente menor e a estereorregularidade é menor do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 11-15 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 4 é empregado, a resposta ao hidrogênio é particularmente menor do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 11-15 são empregados. Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 5 é empregado, a taxa de reação de polimerização é particularmente menor e a resposta ao hidrogênio e estereorregularidade são menores do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os Exemplos 11-15 são empregados.

Exemplo Experimental (Homopolimerização de propileno)

Como o Exemplo experimental 4, homopolimerização de Propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo em constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B], o constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1 e o constituinte de composto de organossilício [D]. No Exemplo experimental, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso.

Como o constituinte de composto de organossilício [D], um bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano foi empregado. Esse bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi-silano foi sintetizado da seguinte maneira. Uma peça agitadora foi inserida em um frasco com três gargalos com volume de 200 mL equipado com um funil de gotejamento. Uma bomba a vácuo foi empregada para substituir o interior do frasco suficientemente por nitrogênio. Então, 100 mL de n-heptano destilado e desidratado e 17,9 mL (0,12 mol) de decahidro isoquinolina foram fornecidos ao frasco. 75 mL (0,12 mol) de solução de butil lítio hexano a 1,6 M foram alimentados ao funil de gotejamento. Enquanto a temperatura no frasco era mantida a 4°C, a solução de butil lítio no funil de gotejamento foi lentamente gotejada no frasco. Após

gotejamento, agitação foi subsequente realizada em temperatura ambiente durante 12 horas a fim de se obter um sal de lítio de perhidro isoquinolina. Uma peça agitadora foi inserida em um frasco adaptado com um filtro de vidro (volume de 400 mL) equipado com um funil de gotejamento. Uma
5 bomba a vácuo foi empregada para substituir o interior do frasco suficientemente por nitrogênio. Então, 60 mL de n-heptano destilado e desidratado e 9 mL (0,06 mol) de tetrametóxi-silano foram fornecidos ao frasco. O sal de lítio de perhidroisoquinolina foi alimentado ao funil de gotejamento. Em temperatura ambiente, o sal de lítio de perhidro isoquinolina no funil de gotejamento foi lentamente gotejado no frasco. Após gotejamento, subsequente
10 agitação foi realizada a 40°C durante 2 horas e em temperatura ambiente durante 12 horas. Após a geração do produto alvo ser confirmada através de cromatografia gasosa, o produto precipitado foi filtrado. O solvente nesse filtrado foi suficientemente assentado e removido sob pressão reduzida, seguido por destilação primária e destilação secundária do produto para purificação a fim de se obter o produto alvo ou o bis(perhidro isoquinolino) dimetóxi silano. Verificou-se que esse composto tinha um ponto de ebulição de
15 180°C/1 mmHg e uma pureza por GC de 98,5%.

Então, homopolimerização de propileno foi realizada da seguinte
20 maneira. Uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, o interior da qual é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano como o constituinte de catalisador sólido [A] anteriormente obtido a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles com base em átomo de titânio;
25 tri(etil) alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 2,0 mmoles; e 0,18 mmol do constituinte de composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 como o constituinte [C] e 0,18 mmol de bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi silano como o constituinte [D]. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos sequencialmente na
30 mesma. Após esfriar o interior da autoclave para 10°C, agitação foi iniciada e pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para 70°C, então, a polimeriza-

ção foi ainda realizada a 70°C durante uma hora sob uma pressão de polimerização de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir polipropileno em pó branco. Um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização dos constituintes catalisadores para uso no Exemplo experimental 7 é mostrado na Figura 7 e os resultados do experimento são mostrados na Tabela 8. A Figura 8 mostra as curvas de distribuição de peso molecular por GPC.

Homopolimerização similar de propileno foi realizada para se obter os seguintes produtos. Em um produto, 0,144 mmol do constituinte [C] e 0,216 mmol do constituinte [D] foram empregados (uma proporção molar do constituinte [C] para o constituinte [D] é 4:6). Em outro produto, 0,108 mmol do constituinte [C] e 0,252 mmol do constituinte [D] foram empregados (uma proporção molar do constituinte [C] para o constituinte [D] é de 3:7).

Como experimentos comparativos ao Exemplo experimental 4, homopolimerização similar de propileno foi realizada para se obter os seguintes produtos durante os experimentos acima. Em um produto, 0,19 mmol do constituinte de catalisador de acordo com o exemplo comparativo 11 foi empregado como o constituinte [C] ao invés do composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1. Em outro produto, o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 foi empregado como o constituinte [C] e o constituinte [D] não foi empregado. Em ainda outro produto, o composto de organossilício de acordo com o Exemplo comparativo 12 foi empregado como o constituinte [C] e o constituinte [D] não foi empregado. Em outro produto, o composto de organossilício de acordo com o Exemplo comparativo 11 foi empregado como o constituinte [C] e o constituinte [D] não foi empregado. Em ainda outro produto, o constituinte [C] não foi empregado e o bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi silano foi empregado como o constituinte [D].

Tabela 9

Compo- nente C	Com- ponente C	Com- ponente D	H ₂ MPa	Atividade (g-PP/g ⁻ Cath)	MFR (g/10 minu- tos)	H,I %	Tm (°C)	Mw (x 10 ⁻⁴)	Mw/Mn	mmm m (%)
	Moles %									
Exemplo 1	50	50	0,4	42,900	129	96,8	163,1	20,2	12,2	99,0
Exemplo 1	40	60	0,4	40,100	102	96,9	163,2	21,5	12,4	98,6
Exemplo 1	30	70	0,4	40,400	79,9	96,9	163,6	22,2	11,2	98,8
Exemplo Compara- tivo 11	50	50	0,4	43,400	216	95,9	161,8	15,2	10,3	97,8
Exemplo 1	100	0	0,4	43,900	444	96,6	162,7	12,4	7,1	98,9
Exemplo Compara- tivo 12	100	0	0,4	37,200	363	95	161,9	13,3	7,9	98,8
Exemplo Compara- tivo 11	100	0	0,4	47,400	307	95,4	161	14,1	7,6	97,4
Nenhum	0	100	0,4	37,100	33,4	96,8	163,9	32	17,3	98,6

Conforme é óbvio da Tabela 9, o produto usando o Exemplo 1 como o constituinte de composto de organossilício [C] e o bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi silano como o constituinte de composto de organossilício [D] tem melhor resposta ao hidrogênio e estereorregularidade e uma distribuição em peso molecular mais ampla comparado a outros produtos usando outros constituintes.

Exemplo Experimental 5 (Homopolimerização a granel de propileno)

Como Exemplo experimental 5, homopolimerização a granel de propileno foi realizada da seguinte maneira usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B], o constituinte de catalisador [C] de acordo com os Exemplos 1, 3-13 e 15-18; e um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido

[A], do constituinte de composto de organoalumínio [B], do constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1 e do constituinte de composto de organossilício [D]. No Exemplo experimental 5, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como o constituinte de composto de organoalumínio [B], tri(etil)alumínio foi empregado. Como o constituinte de composto de organossilício [D], o bis(perhidroisoquinolino)dimetóxi silano foi empregado o qual foi similarmente sintetizado conforme o Exemplo experimental 4.

10 No Exemplo experimental 5, uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, o interior da qual é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano do pré-polímero previamente obtido a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles com base em átomo de titânio; trietil alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 2,0 mmoles; e 0,36 mmol de dietilaminotrietóxi como o constituinte [C]. Então, hidrogênio (0,03 MPa, 0,12 MPa ou 0,40 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos seqüencialmente na mesma. A temperatura dentro da autoclave é elevada e mantida a 70°C e polimerização foi realizada durante uma hora. Quando hidrogênio (0,40 MPa) é preparado, a pressão de polimerização era de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir polipropileno em pó branco.

25 Como experimentos comparativos ao Exemplo experimental 5, homopolimerização similar de propileno foi realizada usando-se catalisadores de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e dos constituintes catalisadores [C] de acordo com os Exemplos comparativos 3, 6-10. Esses resultados são mostrados nas Tabelas 10-13.

Tabela 10

	Hidro- gênio MPa	Taxa de reação de polimerização g-PP/g-Cat,hr	MFR (g/10 mi- nutos)	H,I %	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH J/g
Exemplo 1	0,03	29,600	9,5	98,7	115,4	165,3	110,0
	0,12	42,000	48,1	98,1	116,3	164,6	113,0
	0,40	43,900	444	96,6	116,6	162,7	117,0
Exemplo 3	0,03	31,900	11,9	98,7	114,1	164,1	107,0
	0,12	38,400	72,0	97,8	115,5	163,4	113,0
	0,40	38,600	533	95,9	115,6	161,3	117,0
Exemplo 4	0,03	28,900	13,8	98,5	114,0	164,3	106,0
	0,12	31,600	73,3	97,5	116,0	163,2	110,0
	0,40	31,800	533	95,8	117,1	161,6	117,0
Exemplo 5	0,03	28,100	13,0	98,7	114,5	164,6	108,0
	0,12	40,000	77,6	97,9	114,9	163,4	114,0
	0,40	38,700	615	95,8	115,5	161,3	116,0
Exemplo 6	0,03	34,400	14,6	98,4	114,8	164,6	105,0
	0,12	45,400	89,8	97,2	116,4	163,6	110,0
	0,40	46,200	533	95,4	116,5	162,0	114,0
Exemplo 7	0,03	32,800	11,7	98,4	114,4	164,9	108,0
	0,12	40,400	63,4	97,9	114,4	163,8	112,0
	0,40	41,400	533	95,9	115,3	161,9	119,0
Exemplo 8	0,03	32,900	10,2	98,5	113,7	164,9	106,0
	0,12	40,000	68,9	97,5	114,5	163,8	112,0
	0,40	42,200	666	95,2	115,8	161,8	118,0
Exemplo 9	0,03	27,200	25,0	98,0	115,8	164,1	103,0
	0,12	50,800	116	97,1	115,6	163,5	108,0

	Hidro- gênio	Taxa de reação de polimerização	MFR	H,I	Tc	Tm	ΔH
	MPa	g-PP/g-Cat,hr	(g/10 mi- nutos)	%	(°C)	(°C)	J/g
	0,40	53,000	615	95,7	117,1	162,4	114,0
Exemplo 10	0,03	24,400	7,0	98,2	115,5	165,2	106,0
	0,12	35,200	29,9	97,4	115,8	163,7	110,0
	0,40	39,600	190	95,7	119,5	162,8	115,0
Exemplo 11	0,03	38,300	8,5	98,6	118,8	165,4	106,0
	0,12	38,900	43,2	98,1	116,3	164,3	109,0
	0,40	44,600	266	96,9	119,7	163,2	115,0
Exemplo 12	0,03	34,400	11,2	98,7	116,1	165,3	107,0
	0,12	45,200	61,9	97,7	118,2	164,7	112,0
	0,40	44,500	421	96,6	117,9	162,2	118,0

Tabela 11

	Hidro- gênio	Taxa de reação de polimerização	MFR	H,I	Tc	Tm	ΔH
	MPa	g-PP/g-Cat,hr	(g/10 mi- nutos)	%	(°C)	(°C)	J/g
Exemplo 13	0,03	31,100	9,7	98,4	115,3	164,7	110,0
	0,12	37,100	53,6	97,9	116,5	164,0	113,0
	0,40	40,200	400	96,1	117,4	162,6	116,0
Exemplo 15	0,03	18,800	64,2	95,4	117,0	162,5	103,0
	0,12	26,900	276	94,4	117,0	161,5	109,0
	0,40	32,000	-	91,0	118,1	159,9	115,0
Exemplo 16	0,03	35,300	8,7	98,6	115,6	165,3	108,0
	0,12	50,700	38,6	98,2	115,3	164,3	111,0
	0,40	52,600	228	96,9	115,5	162,8	116,0
Exemplo 17	0,03	30,800	7,5	96,2	112,5	165,2	98,5
	0,12	41,700	24,6	95,7	113,7	163,9	103,0
	0,40	43,500	127	94,1	114,4	162,9	108,0

	Hidro- gênio MPa	Taxa de reação de polimerização g-PP/g-Cat,hr	MFR (g/10 mi- nutos)	H,I %	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH J/g
Exemplo 18	0,03	16,100	66,0	93,8	114,1	160,2	102,0
	0,12	24,200	444	91,9	115,6	159,6	109,0
	0,40	32,400	-	86,6	117,1	158,5	115,0
Exemplo 1 +D	0,40	42,900	129	96,8	116,1	163,1	115,0
Exemplo Comparativo 3	0,12	43,200	14,5	98,0	113,6	163,7	110,0
	0,40	42,600	76,5	97,0	117,0	162,9	114,0
Exemplo Comparativo 6	0,40	49,600	71,3	97,7	117,4	164,2	116,0
Exemplo Comparativo 7	0,40	58,600	23,2	98,2	116,0	165,0	111,0
Exemplo Comparativo 8	0,03	39,400	3,1	99,3	114,9	165,6	107,0
	0,12	41,400	19,1	98,4	117,2	164,9	108,0
	0,40	42,900	123	97,4	116,6	163,3	115,0
Exemplo Comparativo 9	0,40	37,100	33,4	96,8	116,1	163,9	113,0
Exemplo Comparativo 10	0,03	38,400	3,0	99,2	116,4	166,4	104,0
	0,12	44,000	18,3	98,6	115,8	164,8	108,0
	0,40	45,300	113	97,2	116,5	163,7	113,0

Tabela 12

	Hidrogênio (MPa)	M _w (x 10 ⁻⁴)	M _w /M _n	M _z /M _w	CXS (%)	mmmm (%)
Exemplo 1	0,03	44,2	7,2	3,8		98,2
	0,12	23,6	6,2	3,0	0,83	98,8
	0,40	12,4	7,1	2,8	1,38	98,9
Exemplo 3	0,03	38,8	6,3	3,8		97,7
	0,12	22,4	5,4	3,6		98,2
	0,40	11,2	9,2	3,2		98,4
Exemplo 4	0,03	35,8	9,4	4,7		97,0

	Hidrogênio (MPa)	Mw ($\times 10^{-4}$)	Mw/Mn	Mz/Mw	CXS (%)	mmmm (%)
	0,12	21,1	7,9	3,8		97,4
	0,40	13,2	10,3	5,4		98,1
Exemplo 5	0,03	36,0	4,5	3,5		97,4
	0,12	21,9	5,8	3,3		98,4
	0,40	12,4	6,5	3,3		98,3
Exemplo 6	0,03	34,1	7,8	3,9		97,1
	0,12	20,4	6,9	3,6		97,4
	0,40	11,3	8,4	3,2		98,0
Exemplo 7	0,03	42,3	7,2	4,2		97,8
	0,12	24,2	6,0	3,3		98,2
	0,40	12,1	6,5	2,8		98,7
Exemplo 8	0,03	45,0	8,5	4,9		97,9
	0,12	25,4	8,4	5,5		98,4
	0,40	12,0	7,9	3,0		98,4
Exemplo 9	0,03	29,4	7,3	3,9		96,4
	0,12	18,0	7,2	3,2		97,2
	0,40	11,2	7,8	3,1		97,6
Exemplo 10	0,03	48,1	11,8	4,5		96,4
	0,12	29,4	12,1	4,8		97,5
	0,40	17,2	11,3	4,4		98,3
Exemplo 11	0,03	41,5	6,2	3,4		98,2
	0,12	24,4	6,7	3,0	0,94	98,6
	0,40	14,8	6,7	2,9	1,46	98,8
Exemplo 12	0,03	41,5	6,4	3,4		98,1
	0,12	23,5	6,1	3,0		98,4
	0,40	13,4	6,3	3,5	1,42	98,8

Tabela 13

	Hidrogênio (MPa)	Mw ($\times 10^{-4}$) [□]	Mw/Mn	Mz/Mw	CXS (%)	mmmm (%)
Exemplo 13	0,03	41,6	7,2	3,8		97,9
	0,12	24,0	7,4	3,5		98,2

	Hidrogênio (MPa)	Mw ($\times 10^{-4}$)	Mw/Mn	Mz/Mw	CXS (%)	mmmm (%)
	0,40	13,1	6,7	3,1	1,68	98,6
Exemplo 15	0,03	25,6	7,6	4,3		95,0
	0,12	15,9	6,6	3,7		96,2
	0,40	10,0	6,9	4,2		96,9
Exemplo 16	0,03	40,6	8,4	3,5		97,8
	0,12	26,0	6,4	3,1		98,7
	0,40	15,1	5,8	2,6		98,9
Exemplo 17	0,03	47,8	11,5	5,0		94,9
	0,12	32,0	11,3	4,4		96,2
	0,40	19,4	13,6	4,8		96,7
Exemplo 18	0,03	23,1	7,8	4,6	5,56	93,4
	0,12	13,0	6,9	3,7	4,54	95,1
	0,40	7,5	6,8	2,9		96,4
Exemplo 1 +D	0,40	20,2	12,2	5,0		99,0
Exemplo Comparativo 3	0,12	30,4	7,3	3,3		97,7
	0,40	22,4	14,4	4,1		98,2
Exemplo Comparativo 6	0,40	22,5	9,7	3,8		99,0
Exemplo Comparativo 7	0,40	31,4	9,3	3,5		98,8
Exemplo Comparativo 8	0,03	61,4	7,3	3,7		98,5
	0,12	33,2	6,3	3,5	0,67	98,7
	0,40	19,4	9,1	4,1	1,12	98,7
Exemplo Comparativo 9	0,40	32,0	17,3	5,5		98,6
Exemplo Comparativo 10	0,03	54,8	4,9	3,2		98,7
	0,12	31,8	7,6	3,3	0,58	98,6
	0,40	20,6	9,2	3,9	1,04	98,9

Descobriu-se que quando os constituintes catalisadores de acordo com os Exemplos comparativos 3, 6-10 são empregados, a resposta ao hidrogênio é particularmente menor e a estereorregularidade é menor do que quando os constituintes composto de organossilício de acordo com os

Exemplos 1, 3-13 e 15-18 são empregados.

No Exemplo experimental 5, o polipropileno polimerizado usando os compostos de organossilício de acordo com os Exemplos 1, 7 e 13 como o constituinte [C] exibe valores de propriedade física tal como MFR = 300 g/10 minutos e mmmm = 98,5% ou mais em hidrogênio (0,40 MPa).

Exemplo Experimental 6

(Relação entre a quantidade de hidrogênio preparada e MFR)

A polimerização de propileno foi realizada da mesma forma que o Exemplo experimental 5 usando o composto de organossilício de acordo com o exemplo 1 como o constituinte [C] e variando-se a quantidade de hidrogênio preparado (MPa) de 0,03 a 0,12 a 0,40. Como experimentos comparativos, polimerização de propileno foi realizada da mesma forma que o Exemplo experimental 4 usando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 como o constituinte [C] e variando-se a quantidade de hidrogênio preparado (MPa) de 0,12 a 0,40. Esses resultados são mostrados na Figura 9. Conforme pode ser observado na Figura 9, quando o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 é empregado, a resposta ao hidrogênio é mais excelente, devido à obtenção de uma MFR elevada com uma quantidade de hidrogênio preparado menor do que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 é empregado.

Exemplo Experimental 7

(Relação entre a resposta ao hidrogênio e estereorregularidade)

A polimerização de propileno foi realizada da mesma forma que o Exemplo experimental 4 usando-se como constituinte [C] o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 e usando-se como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC comercialmente disponível da Toho Catalyst (constituinte [A1]) ou o produto sintetizado no Exemplo experimental 2 (constituinte [A2]). Como experimentos comparativos, polimerização de propileno foi realizada usando-se os constituintes catalisadores de acordo com os Exemplos comparativos 3, 6 e 7 como o constituinte [C]. Esses resultados são mostrados na Figura 10. Conforme pode ser observado

da Figura 10, quando o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 é empregado, a resposta ao hidrogênio é maior e a estereorregularidade é mais excelente, a despeito dos tipos do constituinte de catalisador sólido, do que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 é empregado.

Exemplo Experimental 8 (Homopolimerização de propileno)

Como Exemplo experimental 8, pré-polimerização de propileno foi realizado usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo do constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e do constituinte de composto de organossilício [D]. Então, polimerização principal de propileno foi realizada usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo do constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1. No Exemplo experimental 8, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como o constituinte de composto de organoalumínio [B], tri(etil)alumínio foi empregado. Como o constituinte de composto de organossilício [D], bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi-silano sintetizado da mesma forma que o Exemplo experimental 4 foi empregado. Para pré-polimerização, um frasco com volume interno de 200 ml equipado com um agitador com vedação a ímã é empregado, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram seqüencialmente injetados no frasco: 100 ml de n-heptano destilado e desidratado; 1,1 mmol de trietilalumínio como o constituinte [B]; e 0,18 mmoles de bisperhidro isoquinolinodimetóxi-silano como o constituinte [D]. Após o que, o constituinte [A] foi adicionado a 0,37 mmoles em uma base de átomo de Ti (uma proporção molar de constituinte [A] / constituinte [B] / constituinte [D] = 1 / 3 / 0,5) seguido por envelhecimento a 25°C durante 10 minutos. Então, pré-polimerização foi realizada durante 5 minutos sob pressão normal, alimentando um gás propileno no frasco continuamente em uma taxa de fluxo de 165 ml/minuto. O pré-polímero resultante tem uma proporção em peso de PP/constituinte [A] =

1,89.

Esse pré-polímero foi empregado para a seguinte polimerização principal de propileno. Isto é, uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a 5 ímã é empregada, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano do pré-polímero resultante a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles em uma base de átomo de titânio; trietilalúminio como o constituinte [B] a 2,2 mmoles; e o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 como o constituinte [C] a 0,18 mmol. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos na mesma. 10 A temperatura dentro da autoclave foi elevada e mantida a 70°C, então, polimerização foi realizada durante uma hora. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir um polipropileno em pó 15 branco.

Como experimentos comparativos ao Exemplo experimental 8, polimerização de propileno foi realizada usando-se o constituinte de catalisador sólido [A], o constituinte de composto de organoalúminio [B] e o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3. Os resultados desse experimento são mostrados nas Tabelas 14 e 15 e as curvas de 20 distribuição de peso molecular por GPC são mostradas na Figura 11.

Tabela 14

	H ₂ (MPa)	Atividade (g-PP/g·Cat.h)	MFR (g/10 minutos)	H,I (%)	T _c (°C)	T _m (°C)
Exemplo 1	0,07	33,700	12,5	98,6	113,9	165,0
Exemplo Comparativo 3	0,12	43,000	13,9	98,1	114,9	163,8

Tabela 15

	ΔH J/g	M _w $\times 10^{-4}$	M _w / M _n	M _z / M _w	mmmm %
Exemplo 1	110,0	42,0	7,2	4,1	98,0
Exemplo Comparativo 3	109,0	36,8	5,9	3,1	97,4

O polipropileno polimerizado no Exemplo experimental 8 tem elevada estereorregularidade, elevada fluidez de fundido e ampla distribuição de peso molecular, o polímero de α -olefina tem boa moldabilidade e excelente propriedade contra déficits de aparência de moldagens, tal como marcas de fluxo. Particularmente, o Exemplo 1 emprega o bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi-silano oneroso apenas para a pré-polimerização e, assim, pode reduzir o custo da polimerização de propileno.

Exemplo experimental 9

(Copolimerização em bloco de etileno-propileno)

Como Exemplo experimental 7, a copolimerização em bloco de etileno/propileno foi realizada usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], o constituinte de composto de organoalumínio [B] e o constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1; e um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B], do constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1 e do constituinte de composto de organossilício [D]. No Exemplo experimental 7, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como o constituinte de composto de organossilício [D], bis(perhidro isoquinolino)dimetóxi-silano sintetizado da mesma forma que o Exemplo experimental 5 foi empregado.

<Primeira Etapa: Homopolimerização a granel de propileno>

Uma autoclave com volume interno de 2L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano do constituinte de catalisador sólido [A] previamente obtido a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles em uma base de átomo de titânio; tri(etil)alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 1,5 mmol; e o constituinte de composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 a 0,25 mmol. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos seqüencialmente na mesma. Após esfriar o interior

da autoclave para 10°C, a agitação foi iniciada e a pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para 70°C, então, polimerização foi realizada a 70°C durante uma hora sob uma pressão de polimerização de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o interior foi substituído suficientemente por nitrogênio. Então, a pressão na autoclave foi mantida a 0,02 MPa em pressão de calibre. Após o que, o peso foi medido e o rendimento do polipropileno foi calculado a partir do peso da autoclave vazia e verificou-se que era de 288 g. Após medição do rendimento, 76 g de polipropileno foram extraídos de dentro da autoclave em um ambiente de nitrogênio. Então, o polímero extraído foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas a fim de produzir polipropileno em pó branco.

<Segunda Etapa: Copolimerização de etileno/propileno em fase gasosa>

Após término da polimerização a granel, na qual a pressão no sistema foi mantida a 0,02 MPa na pressão de calibre, a temperatura da autoclave foi ajustada a 70°C. Gás misturado de etileno e propileno foi continuamente fornecido à autoclave em uma proporção de 0,7:1 em proporção volumétrica (700 Ncc/min e 1000 Ncc/min, respectivamente) para ajustar a pressão de copolimerização a 1,2 MPa em pressão de calibre. Para reações de copolimerização na mesma temperatura sob a mesma pressão, o gás não reagido foi descartado do sistema, de modo a manter a pressão de copolimerização a 1,2 MPa em pressão de calibre, seguido por reação de copolimerização a 70°C durante 3 horas. Durante a reação de copolimerização (após 0,5 horas, uma hora e duas horas), cada 20 g do polímero foi extraído do interior da autoclave. O copolímero extraído foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir copolímero em bloco em pó branco. Uma proporção da parte copolimérica no polímero total (proporção em bloco) foi calculada e verificou-se que era de 7,83% em peso após 0,5 horas; 12,34% em peso após uma hora; 17,54% em peso após 2 horas; e 20,65% em peso após 3 horas. Um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização dos constituintes catalisadores para uso no Exemplo experimental 9 é mostrado na Figura 12. Os resultados de polimerização e

características dos copolímeros resultantes são mostrados nas Tabelas 16-18.

5 Similarmente, copolímero em blocos de propileno foi produzido, exceto quanto à adição de um dietilamino trietóxi silano como o constituinte [C] a 0,125 mmol e um bis(perhidro isoquinolino) dimetóxi silano como o constituinte [D] a 0,125 mmol, como o constituinte de catalisador. Os resultados de polimerização e características do copolímero resultante são mostrados nas Tabelas 16-18.

10 Como experimentos comparativos ao Exemplo experimental 7, copolímeros em blocos de etileno-propileno foram similarmente produzidos, exceto quanto ao uso dos constituintes catalisadores de acordo com os Exemplos comparativos 4, 6, 8, 9 e 13 como o constituinte [C] ao invés do composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1. os resultados de polimerização e características do copolímero resultante são mostrados nas
15 Tabelas 16-18.

Tabela 16

	Homo-PP			
	Rendimento de homo g-HP/g-Cat,hr	MFR g/10min	CXS Peso %	mmmm %(UBE)
Exemplo 1	41,100	400	1	99,1
Exemplo 1 +D	41,600	101	1,2	98,8
Exemplo Compa- rativo 3	42,300	60,1	1	98,2
Exemplo Compa- rativo 6	49,100	71,3	0,6	98,9
Exemplo Compa- rativo 8	38,900	113	0,9	98,6
Exemplo Compa- rativo 9	37,300	34,9	1,1	98,8
Exemplo Compa- rativo 13	59,900	25,5	0,6	99

Tabela 17

	Tempo de co- polimerização	Rendimento de copolimerização	MFR	Proporção em blocos
	Hr	g-CP/g-Cat	g/10min	(% em peso)
Exemplo 1	0,5	3,500	111	7,8
	1	5,800	66,3	12,3
	2	8,800	39	17,5
	3	10,700	34,9	20,7
Exemplo 1 +D	0,5	3,900	29,3	8,5
	1	6,400	18,1	13,3
	2	9,400	10,2	18,4
	3	11,300	8,9	21,4
Exemplo Comparativo 3	0,5	5,400	26,5	11,3
	1	9,100	14	17,7
	2	13,600	8,9	24,3
	3	16,400	7,5	27,9
Exemplo Com- parativo 6	0,5	7,500	15,8	13,3
	1	12,900	7,4	20,8
	2	19,300	4,9	28,2
	3	23,400	4,2	32,2
Exemplo Com- parativo 8	0,5	4,000	45,2	9,3
	1	6,600	26,2	14,6
	2	10,100	15,4	20,7
	3	12,400	12,4	24,1
Exemplo Com- parativo 9	0,5	3,100	15,4	7,7
	1	5,300	9,2	12,5
	2	8,500	4,9	18,5
	3	11,000	3,9	22,8
Exemplo Com- parativo 1	0,5	10,500	6	15
	1	17,100	3,2	22,2
	2	25,400	2	29,8
	3	30,500	1,3	33,7

Tabela 18

	Componente solúvel em p-xileno			Componente insolúvel em p-xileno	
	Peso	teor de etileno	$[\eta]$	Ethylene Content	Rubber Transfer Rate
	(% em peso)	(% em peso)	dl/g	% em peso	
Exemplo 1	6,4	39,6	11	1,4	0,81
	9,6	39,5	11,6	2,3	0,78
	13,8	40	12	2,7	0,79
	15,9	40,4	12,3	3,7	0,77
Exemplo 1+D	6,6	37,9	10,8	1,8	0,77
	9,7	37,8	11,2	3	0,73
	14,5	38,2	11,8	4,1	0,79
	15,7	38,6	12,1	5,1	0,73
Exemplo Comparativo 3	8,8	31,4	6,3	2,1	0,77
	13,6	30,9	6,6	3,5	0,77
	19	31,2	7	4,9	0,78
	21,2	32	7	5,2	0,76
Exemplo Comparativo 6	10,7	32,5	10,1	2	0,8
	16	31,8	11,3	3,4	0,77
	21,8	32,5	11,9	4,4	0,77
	24,4	32,4	12,3	4,8	0,76
Exemplo Comparativo 8	6,8	34,5	7,3	2,2	0,73
	11,5	33,6	7,5	3,4	0,79
	16	34,5	7,8	4,3	0,77
	18,9	34,3	8	5,7	0,78
Exemplo Comparativo 9	5,6	33,3	8,6	1,8	0,73
	9,3	33,6	9,4	3	0,75
	13,9	34,4	10,1	3,9	0,75
	16,7	34,6	10,1	5,5	0,73
Exemplo Comparativo 13	12,6	31	10,8	1,8	0,84
	18,5	31,8	11,1	2,9	0,83

Continuação...

	25	31	10,9	4,4	0,84
	28,6	31	11	4,6	0,85

Descobriu-se que quando os constituintes catalisadores dos exemplos comparativos 3, 6, 8, 9 e 13 são empregados, os copolímeros em blocos têm menor MFR e pior fluidez de fundido do que quando o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 é empregado unicamente ou além do constituinte [D]. Descobriu-se ainda que como o teor de etileno é baixo no constituinte de borracha, a reatividade de etileno é inferior.

Descobriu-se que, quando o constituinte de catalisador do Exemplo comparativo 6 é empregado, o copolímero em blocos tem menor MFR e pior fluidez de fundido do que quando o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 é empregado unicamente ou além do constituinte [D]. Descobriu-se ainda que como o teor de etileno é baixo no constituinte de borracha, a reatividade de etileno é inferior.

Descobriu-se dos resultados acima que o uso do dietilaminotri-etóxi-silano como o constituinte [C] no copolímero em bloco de etileno-propileno pode obter o desempenho mais excelente sobre estereorregularidade equilibrada, resposta ao hidrogênio, fluidez de fundido de copolímeros em blocos e reatividade de etileno.

Exemplo Experimental 10

(Copolimerização Aleatória de Etileno-propileno)

Como Exemplo experimental 10, copolimerização aleatória de etileno/propileno foi realizada usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e do constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1. No Exemplo experimental 10, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como o constituinte de composto de organoalumínio [B], tri(etil)alumínio foi empregado. Como Exemplo comparativo ao Exemplo experimental 10, copolimerização aleatória de etileno/propileno foi realizada usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo do constituinte de catalisa-

dor sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e do constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo comparativo 3.

- Uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação a ímã é empregada, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano do constituinte [A] a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles em uma base de átomo de titânio; trietil alumínio como o constituinte [B] a 2,2 mmoles; e o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 ou o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 como o constituinte [C] a 0,36 mmol. Então, hidrogênio (0,12 MPa), etileno (0,2 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos seqüencialmente na mesma. Após esfriar o interior da autoclave para 10°C, agitação foi iniciada e pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para 70°C, então, polimerização foi realizada a 70°C durante vinte minutos sob uma pressão de polimerização de 3,3 MPa. Após término da polimerização, o gás não reagido foi descartado e o polímero foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir o polímero em pó branco. Um fluxograma de um método de ajuste e um método de polimerização dos constituintes catalisadores para uso no Exemplo experimental 10 é mostrado na Figura 13 e os resultados do experimento são mostrados nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19

	Etileno preparado MPa	Rendimento g-PP/g-Cat	Teor de etileno % em peso	MFR g/10min	H,I %	Tc °C
Exemplo 1	0	20,200	0	46,3	98,0	115,3
	0,2	23,100	2,13	37,9	73,3	105,7
Exemplo Comparati- vo 3	0	19,400	0	10,0	98,6	113,6
	0,2	21,300	2,04	7,7	78,8	102,5

Tabela 20

	T m °C	ΔH J/g	Mw $\times 10^{-4}$	Mw/Mn	Mz/Mw	mmmm %	$r_1 r_2$
Exemplo 1	164,4	112,0	23,8	8,1	3,9	98,4	-
	156,3	88,7	24,8	5,6	3,1	98,3	3,35
Exemplo Comparativo 3	164,3	116,0	40,1	7,4	4,2	97,6	-
	149,2	92,9	39,7	6,6	3,7	97,7	4,79

Descobriu-se que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo 1 é empregado, a resposta ao hidrogênio é melhor, a taxa de reação é maior, a estereorregularidade do polímero de α -olefina resultante é maior, a capacidade aleatória é melhor e a fluidez de fundido é maior do que quando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3 é empregado. É definido que quanto menor o valor de $r_1 r_2$, melhor a capacidade aleatória.

Exemplo experimental 11

10 (Copolimerização em bloco de Etileno-propileno)

Como Exemplo experimental 11, a copolimerização em blocos de etileno/propileno foi realizada usando-se um catalisador de polimerização de α -olefina consistindo no constituinte de catalisador sólido [A], do constituinte de composto de organoalumínio [B] e do constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1. No Exemplo experimental 11, como o constituinte de catalisador sólido [A], um tipo THC-JC foi empregado, o qual está comercialmente disponível da Toho Catalyst. O teor de Ti era de 1,7% em peso. Como o constituinte de composto de organoalumínio [B], tri(etil)alumínio foi empregado. No Exemplo experimental 11, hidrogênio é adicionado na segunda etapa para copolimerização.

<Primeira etapa: Homopolimerização a granel de propileno>

Uma autoclave com volume interno de 2 L composta de aço inoxidável e equipada com um agitador com vedação magnética é empregada, cujo interior é totalmente substituído por nitrogênio. Foram fornecidos à autoclave: pasta fluida de n-heptano do constituinte de catalisador sólido [A] previamente obtido a $2,5 \times 10^{-3}$ mmoles em uma base de átomo de titânio;

tri(etil)alumínio como o constituinte de composto de organoalumínio [B] a 1,5 mmol; e o composto de organossilício de acordo com o Exemplo 1 como o constituinte [C] a 0,25 mmol. Então, hidrogênio (0,4 MPa) e propileno liquefeito (1,2 L) foram introduzidos seqüencialmente na mesma. Após esfriar o interior da autoclave para 10°C, agitação foi iniciada e pré-polimerização foi realizada durante 10 minutos. Subseqüentemente, a temperatura dentro da autoclave foi elevada para 70°C, então, a polimerização foi realizada a 70°C durante uma hora sob uma pressão de polimerização de 3,8 MPa. Após término da polimerização, o gás propileno não reagido foi descartado e o interior foi suficientemente substituído por nitrogênio. Então, a pressão na autoclave foi mantida a 0,02 MPa na pressão de calibre. Após o que, o peso foi medido e o rendimento do polipropileno foi calculado a partir do peso da autoclave vazia e verificou-se que era de 300 g. Após medição do rendimento, 102 g de polipropileno foram extraídos do interior da autoclave no ambiente de nitrogênio. Então, o polímero extraído foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas para produzir polipropileno em pó branco.

<Segunda etapa: Copolimerização em fase gasosa de etileno/propileno>

Após término da polimerização a granel, na qual a pressão no sistema foi mantida a 0,02 MPa em pressão de calibre, a temperatura na autoclave foi ajustada a 70°C. Gás misturado de etileno, propileno e hidrogênio foi continuamente fornecido à autoclave em uma proporção de 0,7:1:0,026 em proporção volumétrica (700 Ncc/min, 1000 Ncc/min e 26 Ncc/min, respectivamente) para ajustar a pressão de copolimerização a 1,22 MPa em pressão de calibre. Para reações de copolimerização na mesma temperatura sob a mesma pressão, o gás não reagido foi descartado do sistema de modo a manter a pressão de copolimerização a 1,2 MPa em pressão de calibre, seguido por uma reação de copolimerização a 70°C durante 3 horas. Durante a reação de copolimerização (após 0,5 horas, uma hora e duas horas), 20 g de polímero foram extraídos do interior da autoclave. O copolímero extraído foi seco sob pressão reduzida a 60°C durante 20 horas a fim de produzir o copolímero em bloco em pó branco. Uma proporção da parte copolimérica no polímero total (proporção em bloco) foi calcula-

da e descobriu-se que era 12,00% em peso após 0,5 horas; 18,43% em peso após uma hora; 25,20% em peso após 2 horas; e 29,19% em peso após 3 horas.

- Como experimentos comparativos ao Exemplo experimental 11,
- 5 copolimerização em blocos de etileno-propileno foi realizada da mesma forma que o Exemplo experimental 11 a fim de se obter um produto usando-se o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo 1, no qual hidrogênio não foi adicionado na segunda etapa; e produtos usando o constituinte de catalisador de acordo com o Exemplo comparativo 3, no qual hidrogênio foi
- 10 adicionado e não adicionado na segunda etapa. Esses resultados são mostrados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21

	Homo-PP			E/P Proporção molar	Pressão parcial de hidrogênio MPa
	Rendimento de homo	MFR	mmmm		
	g-HP/g-Cat,hr	g/10min	%		
Exemplo 1	42,900	470		0,7	0,02
	41,100	400	99,1	0,7	0
Exemplo Comparativo 3	43,100	76,1		0,7	0,02
	42,300	60,1	98,2	0,7	0

Tabela 22

	Tempo de copolimerização hr	Rendimento de copolimerização g-CP/g-Cat	MFR g/10 min	Proporção em bloco % em peso	Componente solúvel em p-xileno			Componente insolúvel em p-xileno
					Peso	Teor de etileno	[η]	Teor de etileno
					% em peso	% em peso	dl/g	% em peso
Exemplo 1 (pressão parcial de hidrogênio: 0,02 MPa)	0,5	5,800	242	12,0	11,0	37,5	3,0	1,3
	1	9,700	145	18,4	15,8	39,1	3,2	2,5
	2	14,400	86,8	25,2	21,7	39,8	3,3	3,7

	3	17,700	67,1	29,2	24,3	39,8	3,4	5,5
Exemplo 1 (pressão parcial de hidrogênio: 0 MPa)	0,5	3,500	111	7,8	6,4	39,6	11,0	1,4
	1	5,800	66,3	12,3	9,6	39,5	11,6	2,3
	2	8,800	39,0	17,5	13,8	40,0	12,0	2,7
	3	10,700	34,9	20,7	15,9	40,4	12,3	3,7
Exemplo Comparati- vo 3 (pres- são parcial de hidro- gênio: 0,02 MPa)	0,5	6,300	40,6	12,7	11,3	31,4	2,8	1,8
	1	9,800	30,0	18,5	16,5	32,4	2,8	2,8
	2	14,000	21,1	24,5	21,6	32,1	2,9	3,9
	3	16,600	17,0	27,8	21,9	32,5	3,0	5,5
Exemplo Comparati- vo 3 (pres- são parcial de hidro- gênio: 0 MPa)	0,5	5,400	26,5	11,3	8,8	31,4	6,3	2,1
	1	9,100	14,0	17,7	13,6	30,9	6,6	3,5
	2	13,600	8,9	24,3	19,0	31,2	7,0	4,9
	3	16,400	7,5	27,9	21,2	32,0	7,0	5,2

Conforme é óbvio das Tabelas 21 e 22, no produto usando o constituinte de catalisador de acordo com o exemplo 1, a adição de hidrogênio pode melhorar particularmente a taxa de reação de copolimerização comparado àquela para uso no Exemplo comparativo 3.

5 Exemplo Experimental 12

(Fusão e amassamento de copolímero em bloco de etileno-propileno)

No Exemplo experimental 11, a copolímero em bloco de etileno-propileno com pressão parcial de hidrogênio de 0,02 MPa e tempo de copolimerização de 3 horas, aditivos (BHT, hidrotalcita, estearato de cálcio, Irga-
 10 nox 1010 e tiopropionato de diestearila, cada um 100 ppm) foram adicionados. Um extrudador biaxial com um volume interno de 30 cm³ e um diâmetro de parafuso de 15 mm foi empregado para produzir extrusões sobre uma condição tal de modo a se obter uma temperatura de resina de 220°C e uma velocidade de revolução de 20-30 rpm.

15 Essa amostra produzida foi incrustada em uma resina de epóxi,

então, facetada com um ultra micrótomo equipado com uma faca de diamante (EM-REICHERT ULTRACUT J disponível da Leica) e pigmentada. Após o que, pedaços ultra finos foram formados para observação sob um microscópio eletrônico transmissivo (H-7100FA disponível da Hitachi). O resultado sobre o produto de acordo com o Exemplo 1 é mostrado na Figura 14 e o resultado sobre o produto de acordo com o Exemplo comparativo 3 é mostrado na Figura 15. Conforme é óbvio das Figuras 14 e 15, o copolímero em bloco de etileno-propileno produzido usando-se o produto de acordo com o Exemplo 1 tem uma estrutura tal que não exibe sangria na superfície do mesmo. Em contraste, o copolímero em bloco de etileno-propileno produzido usando-se o produto de acordo com o Exemplo comparativo 3 tem uma estrutura tal que exibe sangria na superfície do mesmo.

Exemplo experimental 13

(síntese de Dietilaminotrietóxi-silano)

Um frasco com volume de 300 mL equipado com uma lâmina de agitação e funil de gotejamento foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio usando-se uma bomba a vácuo. Então, 8,5 g (0,050 mol) de tetracloro-silano; 100 mL de n-heptano desidratado; e 0,48 g (0,0025 mol) de monohidrato de ácido p-tolueno sulfônico foram fornecidos ao frasco e agitados em um banho de gelo. Solução de 22,2 g (0,15 mol) de ortoformato de etila dissolvidos em 25 mL de n-heptano desidratado é fornecida ao funil de gotejamento. Enquanto é agitada em um banho de gelo, a solução de ortoformato de etila foi gotejada lentamente do funil de gotejamento, seguido por resfriamento com gelo e agitação durante 5 horas e deixando-se durante 3 noites em temperatura ambiente. De cromatografia gasosa nesse momento, foi confirmado que clortrietóxi-silano foi gerado a 78%. Após resfriamento adicional com gelo, 10,1 g (0,10 mol) de trietilamina foram adicionados à solução reagida, então, solução de 3,7 g (0,050 mol) de dietilamina dissolvidos em 5 mL de n-heptano desidratado foram lentamente gotejados do funil de gotejamento. Após resfriamento com gelo e agitação durante 2 horas, ela foi deixada durante uma noite em temperatura ambiente. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa verificou a produção de

1% de clorotrietóxi-silano e 78% de trietóxi(dietilamino)silano e subprodução de 8% de tetraetóxi-silano.

Ao invés de monohidrato de ácido p-tolueno sulfônico, 0,43 g (0,0025 mol) de ácido p-tolueno sulfônico foram empregados para realizar a
5 mesma reação conforme o exemplo 1, exceto quanto a deixar uma noite ao invés de 3 noites. A partir de análise através de cromatografia gasosa em um estágio antes da adição de dietilamina, a produção de 61% de clorotrietóxi-silano foi confirmada. Após a adição de dietilamina, produção de 1% de clorotrietóxi-silano e 59% de trietóxi(dietilamino)silano e subprodução de
10 13% de tetraetóxi silano foram confirmadas.

Ao invés de ortoformiato de etila, etanol foi adicionado para realizar o Experimento comparativo 1 ao Exemplo experimental 13. Isto é, um frasco com volume de 300 mL equipado com uma lâmina de agitação e funil de gotejamento foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio
15 usando-se uma bomba a vácuo. Então, 8,5 g (0,050 mol) de tetracloro-silano; 100 mL de n-heptano desidratado; e 30,4 g (0,30 mol) de trietilamina foram fornecidos ao frasco e agitados em um banho de gelo. Uma solução de 6,9 g (0,15 mol) de etanol dissolvida em 20 mL de n-heptano desidratado é fornecida ao funil de gotejamento. Enquanto é agitada em um banho de
20 gelo, a solução de etanol foi lentamente gotejada do funil de gotejamento, seguido por resfriamento com gelo e agitação durante 4 horas e deixada durante 2 noites em temperatura ambiente. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa verificou a produção de 7% do clorotrietóxi-silano alvo e a subprodução de 60% de tetraetóxi-silano.

25 Ao invés de ortoformiato de etila, etóxido de sódio foi adicionado para realizar o Experimento comparativo 2 ao Exemplo experimental 13. Isto é, um frasco com volume de 300 mL equipado com uma lâmina de agitação e um funil de gotejamento foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio usando-se uma bomba a vácuo. Então, 5,1 g (0,030 mol) de tetracloro-silano e 100 mL de n-heptano desidratado foram fornecidos ao frasco e
30 agitados em um banho de gelo. Solução de 6,1 g (0,090 mol) de etóxido de sódio suficientemente suspensas de modo uniforme em 90 mL de THF desi-

dratado é fornecida ao funil de gotejamento. Enquanto é agitada em um banho de gelo, a suspensão foi gotejada lentamente do funil de gotejamento, seguido por resfriamento com gelo e agitação durante uma hora e deixada durante 3 noites em temperatura ambiente. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa verificou a produção de 14% de clortrietóxi-silano. Após resfriamento adicional em gelo, 6,1 g (0,060 mol) de trietilamina foram adicionados à solução reagida. Então, solução de 2,2 g (0,030 mol) de dietilamina dissolvidos em 6 mL de n-heptano desidratado foi lentamente gotejada do funil de gotejamento. Ela foi agitada durante 2 horas em um banho de gelo e, então, agitada durante 2 horas em temperatura ambiente. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa não verificou a produção de clortrietóxi-silano e trietóxi(dietilamino)silano e a subprodução de 22% de tetraetóxi-silano.

O Experimento comparativo 3 ao Exemplo experimental 13 foi realizado, primeiro, através de adição de dietilamina a tetracloro-silano e, então, etoxidação usando-se ortoformiato de etila. Isto é, um frasco com volume de 20 mL com uma lâmina de agitação e um funil de gotejamento foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio usando-se uma bomba a vácuo. Após o que, 5,1 g (0,030 mol) de tetracloro-silano e 70 mL de n-heptano desidratado foram fornecidos ao frasco, então, 18,2 g (0,18 mol) de trietilamina foram adicionados e agitados em um banho de gelo. Solução de 2,2 g (0,030 mol) de dietilamina dissolvida em 20 mL de n-heptano desidratado é fornecida ao funil de gotejamento. Enquanto é agitada em um banho de gelo, a solução de dietilamina foi lentamente gotejada do funil de gotejamento, seguido por resfriamento com gelo e agitação durante duas horas. Cloridrato de trietilamina do produto reagido foi removido através de filtração em ambiente de nitrogênio. A solução reagida resultante foi esfriada com gelo novamente. Então, 23,8 g (0,16 moles) de ortoformiato de trietila foram gotejados na solução reagida. Ela foi agitada durante uma hora no banho de gelo, então, agitada durante 4 horas em temperatura ambiente e aquecida até ser decomposta. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa confirmou 35% de trietóxi(dietilamino)silano.

O Experimento comparativo 4 ao Exemplo experimental 13 foi realizado primeiro através de adição de dietilamina a tetracloro-silano e, então, etoxidação usando-se etanol. Isto é, da mesma forma que o Experimento comparativo 3, tetracloro-silano foi reagido com dietilamina. A solução reagida resultante foi esfriada em gelo novamente. Então, etanol foi gotejado na solução reagida ao invés de ortoformiato de trietila. Ela foi agitada durante 3 horas em um banho de gelo, então, agitada durante 2 horas em temperatura ambiente. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa confirmou 22% de trietóxi(dietilamino)silano e a subprodução de 37% de tetraetóxi-silano.

O Experimento comparativo 5 ao Exemplo experimental 13 foi realizado, primeiro, através de adição de dietilamina a tetracloro-silano e, então, etoxidação usando-se etóxido de sódio. Isto é, um frasco com volume de 500 mL equipado com uma lâmina de agitação e funil de gotejamento foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio usando-se uma bomba a vácuo. Após o que, 8,5 g (0,050 mol) de tetracloro-silano e 50 mL de n-heptano desidratado foram fornecidos ao frasco, então, 20,2 g (0,20 mol) de trietilamina foram adicionados e agitados em um banho de gelo. Solução de 3,7 g (0,050 mol) de dietilamina dissolvida em 5,2 mL de n-heptano desidratado é fornecida ao funil de gotejamento. Enquanto é agitada em um banho de gelo, a solução de dietilamina foi lentamente gotejada do funil de gotejamento, seguido por resfriamento com gelo e agitação durante duas horas. Cloridrato de trietil amina do produto reagido foi removido através de filtração em um ambiente de gás nitrogênio. A solução reagida resultante foi esfriada em gelo novamente. Então, 61,2 g (0,18 mol) de solução de 20% em peso de etóxido de sódio em etanol foi gotejada na solução reagida. Ela foi agitada durante 3 horas em um banho de gelo. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa confirmou 39% de trietóxi(dietilamino)silano e a subprodução de 40% de tetraetóxi-silano.

O Experimento comparativo 6 ao produto reagido 13 foi realizado através de substituição direta do grupo amino de tetraetóxi silano via Reagente de Grignard. Isto é, um frasco com volume de 200 mL, equipado com

uma lâmina de agitação e um extrator soxhlet com um papel filtro cilíndrico 4A-stuffed foi empregado, cujo interior foi substituído por nitrogênio usando-se uma bomba a vácuo. Então, 83,3 g (0,40 mol) de tetraetóxi-silano e 73,1 g (1,0 mol) de dietilamina foram alimentados ao frasco e aquecidos e decompostos durante 8 horas. Análise da solução reagida resultante através de cromatografia gasosa não confirmou o produto amina-substituído alvo, mas tetraetóxi-silano da substância de iniciação apenas.

Exemplo experimental 14

(Módulo de tensão elástica do polipropileno)

Os módulos de tensão elástica foram medidos da maneira a seguir sobre polipropileno com MFR de 12,8 produzido da mesma forma que o produto reagido 1 e polipropileno com MFR de 13,6 produzido da mesma forma que o produto reagido 4, usando-se o constituinte de catalisador [C] de acordo com o Exemplo 1. Um método de fabricação de amostras para teste de tensão é realizado durante 4 minutos a 230°C (3 minutos para aquecimento e um minuto para compressão (80 kg/cm²)) e um minuto a 30°C. Uma peça de teste é formada a 40 mm x 5 mm x 0,2 mm com uma velocidade da cabeça transversal de 5 mm/minuto, 23°C, 50%. Um testador para uso no teste de tensão era um Tensilon Universal Tester RTA-500 disponível da Orientech Inc. Como um resultado do teste, aquele produzido da mesma forma que o produto reagido 1 tinha um módulo de tensão elástica de 733 MPa e aquele produzido da mesma forma que o produto reagido 4 tinha um módulo de tensão elástica de 757 MPa.

Exemplo experimental 15

(Densidade de elétrons do composto)

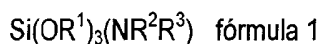
Compostos específicos tendo o constituinte representado pela Fórmula 14 acima foram estruturalmente otimizados usando-se uma aproximação de PM3 para calcular as densidades de elétrons sobre nitrogênio (N) e oxigênio (O), as quais são mostradas na Tabela 23. O cálculo foi realizado usando-se MOPAC7.

Tabela 23

	Densidade de elétrons				
	O ₁	O ₂	O ₃	O _{av}	N
Dimetilamino trimetóxi silano	6,4510	6,4266	6,4555	6,4444	5,2262
Dimetilamino trimetóxi silano	6,4460	6,4533	6,4396	6,4463	5,2020
n-propilmetilamino trietóxi silano	6,4363	6,4509	6,4537	6,4470	5,2109
n-propiletilamino trietóxi silano	6,4203	6,4718	6,4476	6,4466	5,2002
di n-propilamino trietóxi silano	6,4460	6,4438	6,4516	6,4471	5,1978
n-butilamino trietóxi silano	6,4499	6,4562	6,4562	6,4541	5,1950

REIVINDICAÇÕES

1. Constituinte de catalisador de um catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula 1:



5

na qual,

R^1 é um grupo etila;

R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio; e

R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono.

10

2. Constituinte de catalisador de um catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende um ou mais de: dimetilaminotrietóxi-silano; dietilaminotrietóxi-silano; dietilaminotrimetóxi-silano; dietilaminotri-n-propóxi-silano; di-n-propilaminotrietóxi-silano; metil-n-propilaminotrietóxi-silano; t-butilaminotrietóxi-silano; etil-n-propilaminotrietóxi-silano; etilisopropilaminotrietóxi-silano; e metiletilaminotrietóxi-silano.

15

3. Catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, caracterizado pelo fato de que compreende um constituinte de catalisador, como definido na reivindicação 1.

20

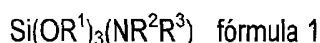
4. Catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, caracterizado pelo fato de que compreende [A] um constituinte de catalisador sólido compreendendo essencialmente magnésio, titânio, um elemento de halogênio e um doador de elétrons; [B] um constituinte de composto de organoalumínio; e [C] um constituinte de catalisador, como definido

25

na reivindicação 1.

5. Método para polimerizar uma α -olefina, caracterizado pelo fato de que compreende polimerizar ou copolimerizar uma α -olefina na presença do catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina compreendendo o constituinte de catalisador do catalisador para polimerizar ou copolimerizar uma α -olefina apresentando a fórmula (1):

30



na qual,

R^1 é um grupo etila;

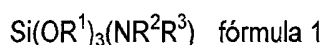
R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio; e

5 R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono.

6. Método para produzir copolímeros em blocos da α -olefina propileno, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(i) homopolimerizar propileno na presença do catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina compreendendo o constituinte de catalisador do catalisador para polimerizar ou copolimerizar uma

10 α -olefina apresentando a fórmula (1):



na qual,

R^1 é um grupo etila;

R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou

15 hidrogênio; e

R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono; e

(ii) copolimerizar em bloco um monômero combinado de propileno com uma α -olefina diferente de propileno na presença do mesmo catalisador após a etapa (i).

20 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) compreende copolimerização em fase gasosa do monômero combinado de propileno com a α -olefina diferente de propileno sem inativação do catalisador usado na etapa (i).

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo

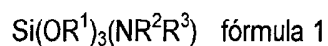
25 fato de que a α -olefina é etileno.

9. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) compreende a adição de hidrogênio na copolimerização.

10. Método para produzir copolímeros aleatórios da α -olefina propileno, caracterizado pelo fato de que compreende a copolimerização

30 aleatória de um monômero combinado de propileno com uma α -olefina dife-

rente de propileno na presença do catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina compreendendo o constituinte de catalisador do catalisador para polimerizar ou copolimerizar uma α -olefina, apresentando a fórmula (1):



5 na qual,

R^1 é um grupo etila;

R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio; e

R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono.

10 11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a α -olefina é etileno.

FIG. 1

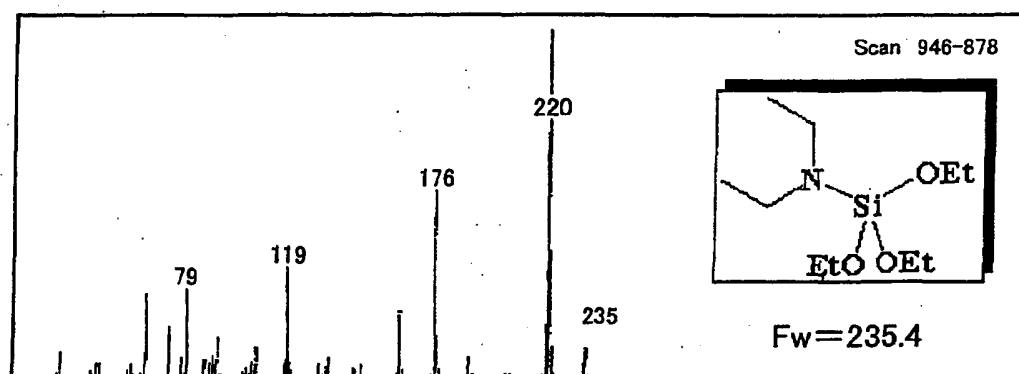


FIG. 3

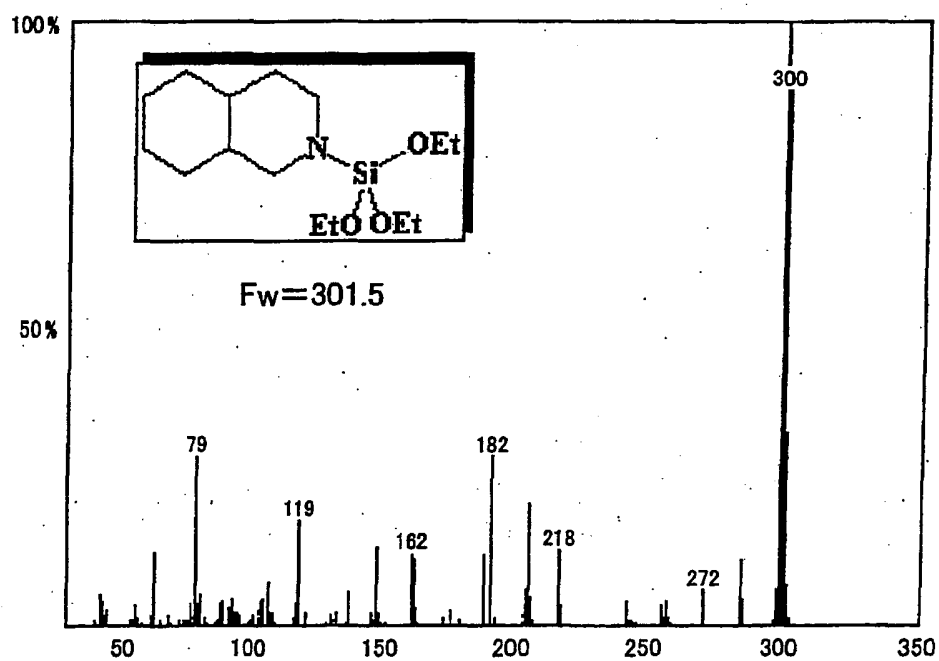


FIG. 2

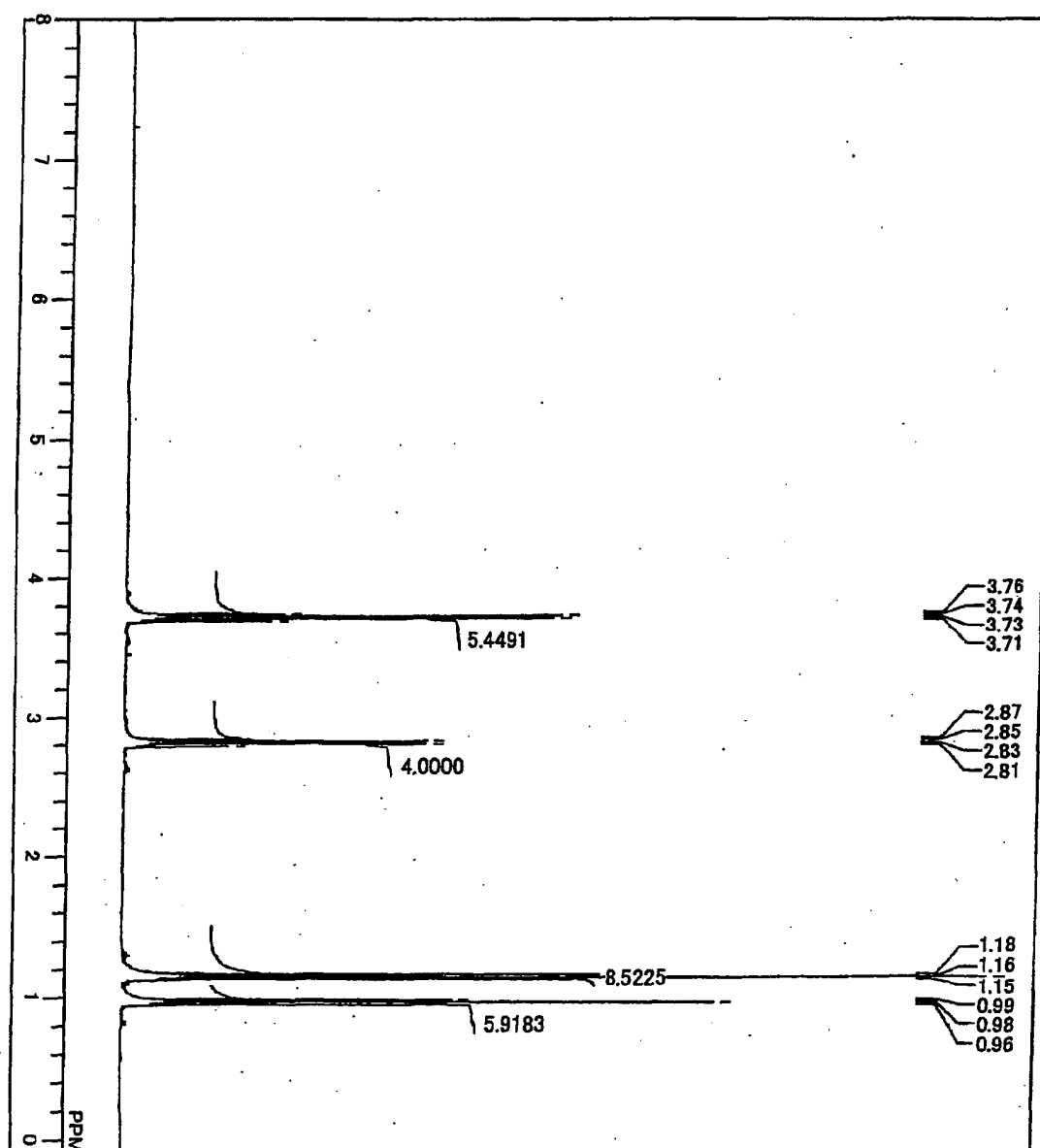
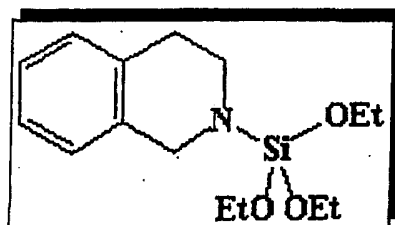


FIG. 4



Fw=295.45

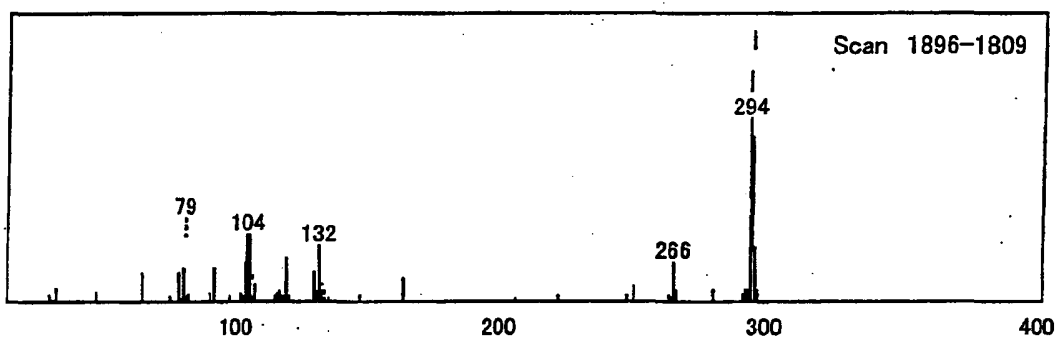


FIG. 5

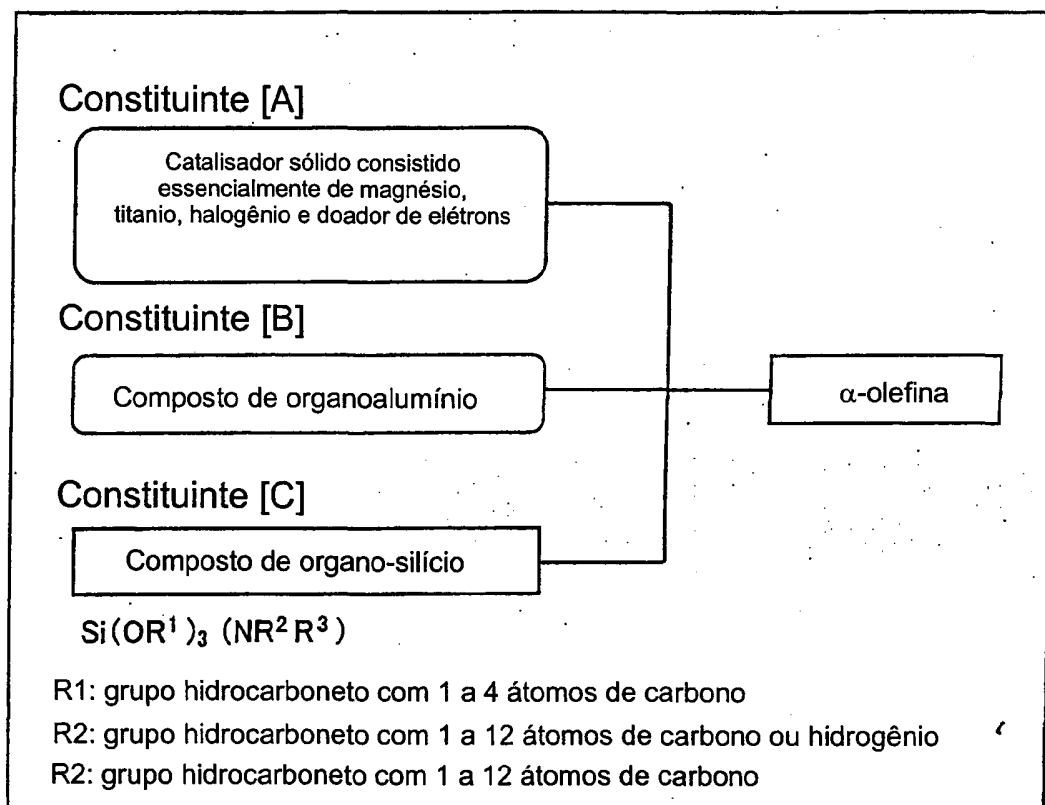


FIG. 6

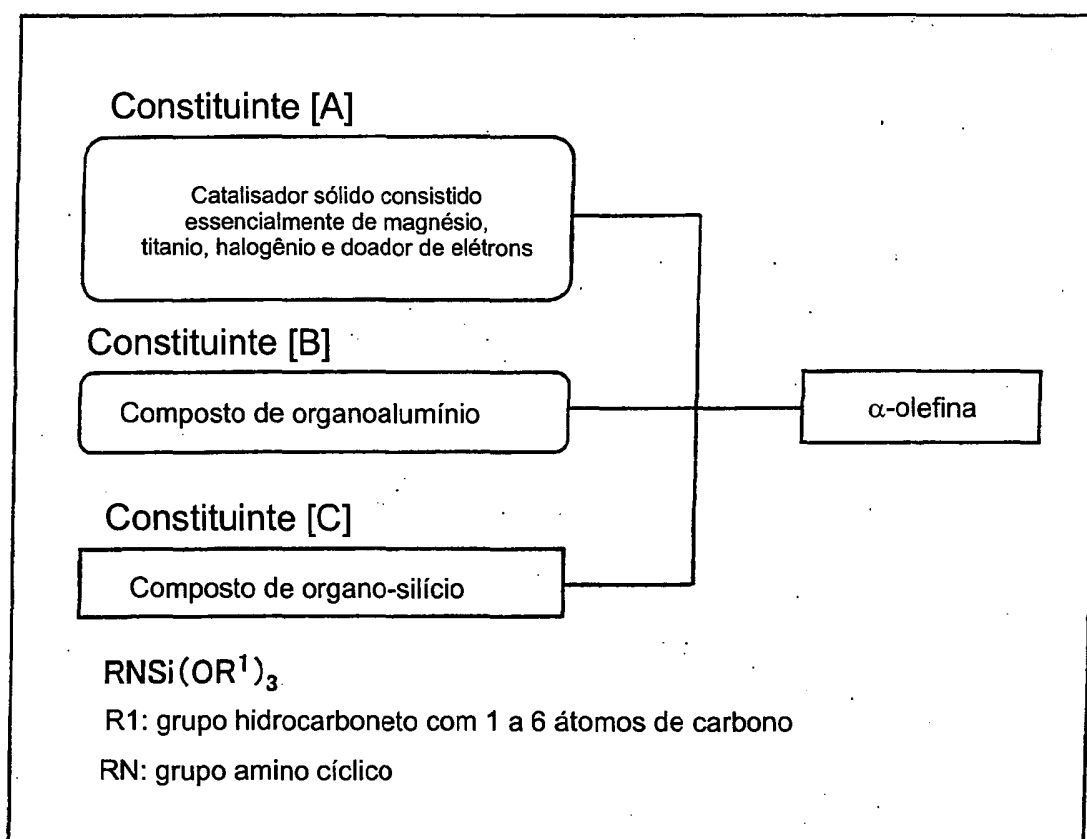


FIG. 7

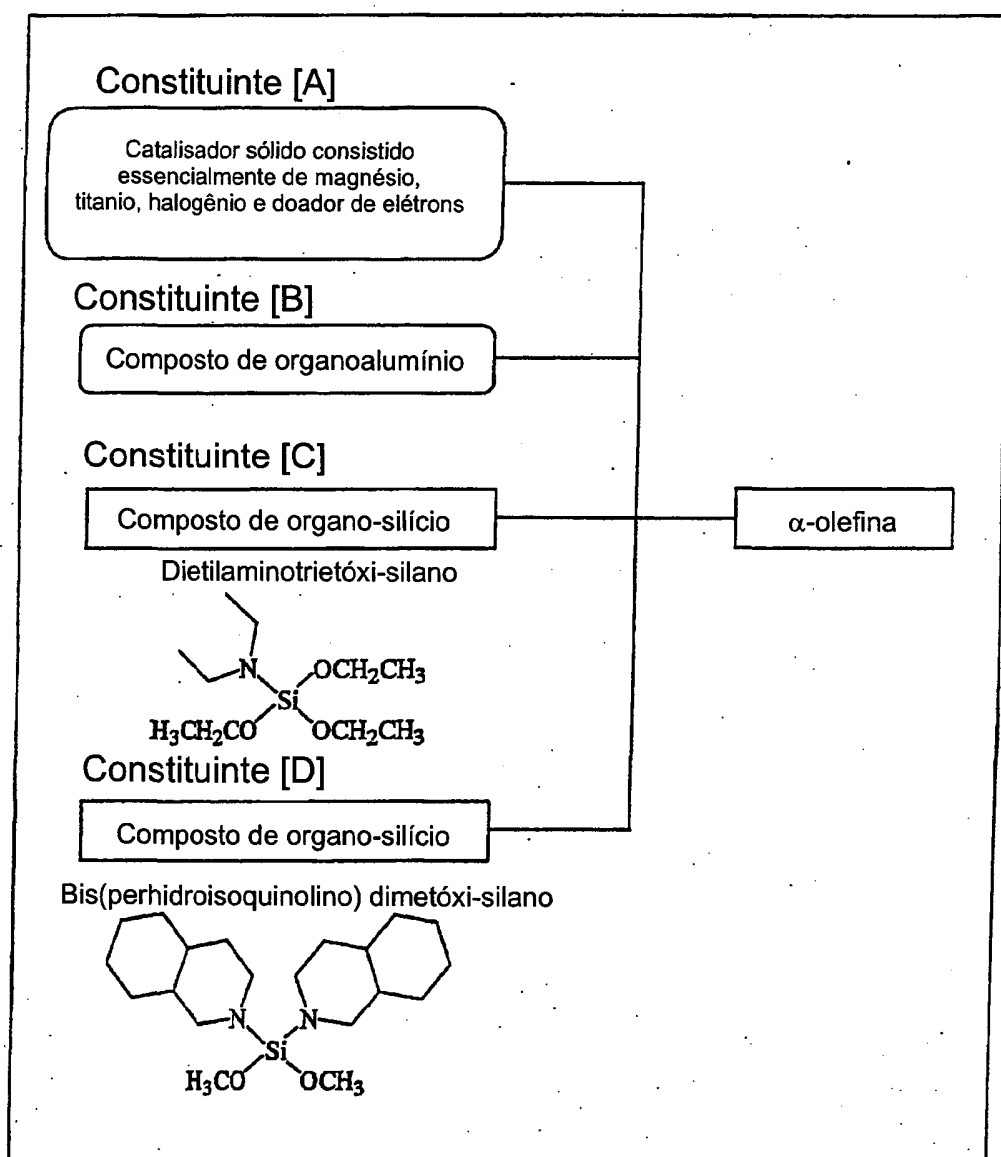


FIG. 8

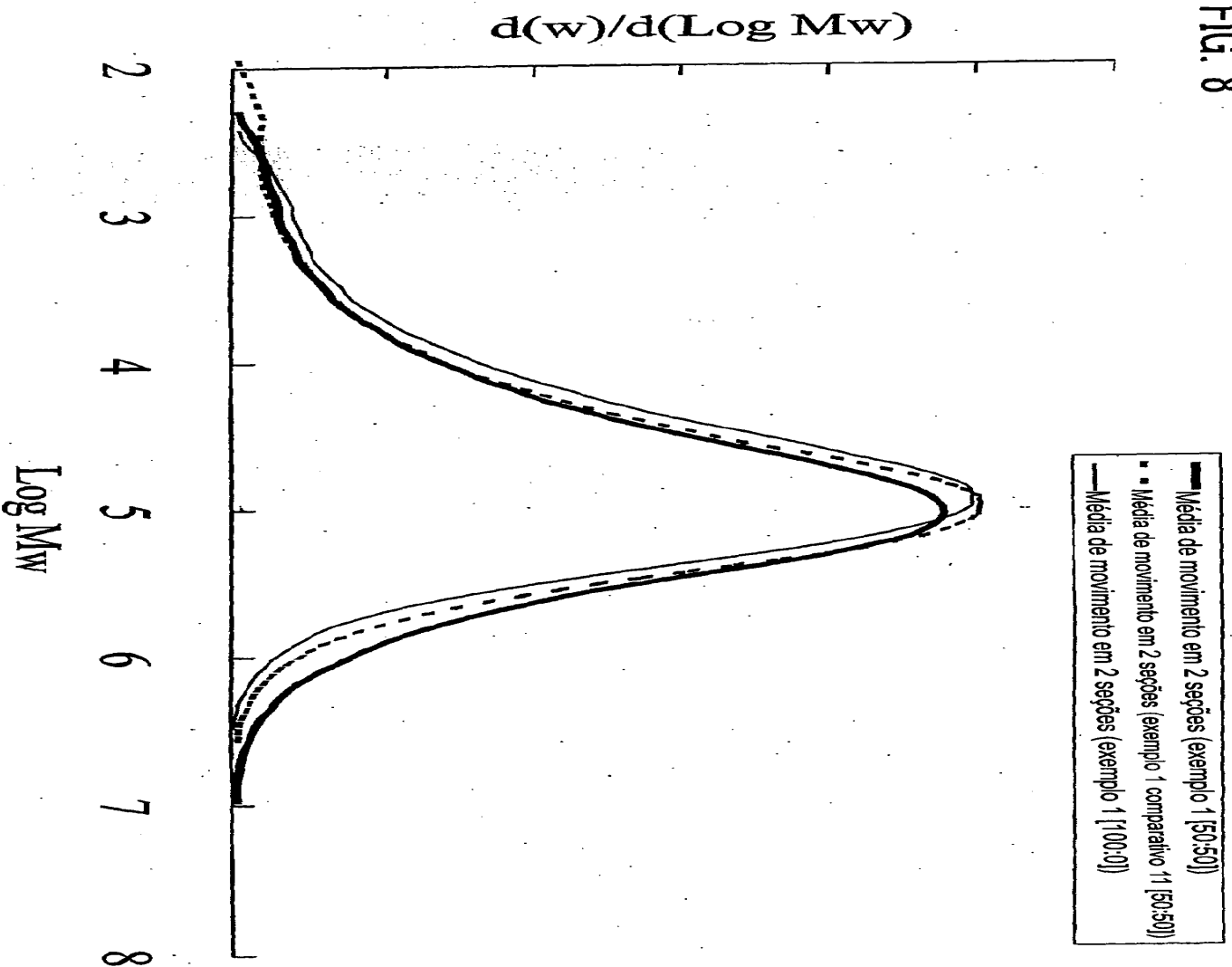


FIG. 9

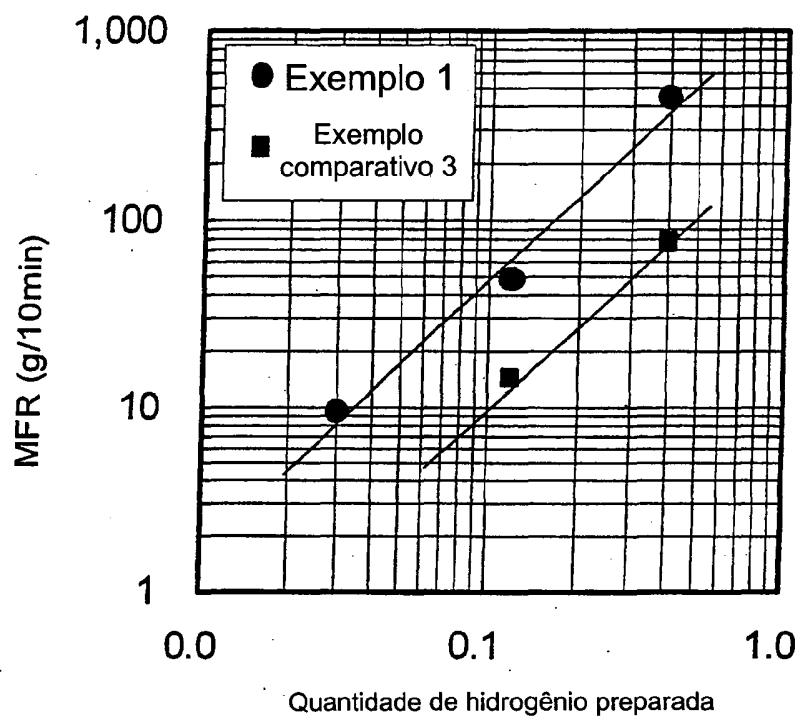


FIG. 10

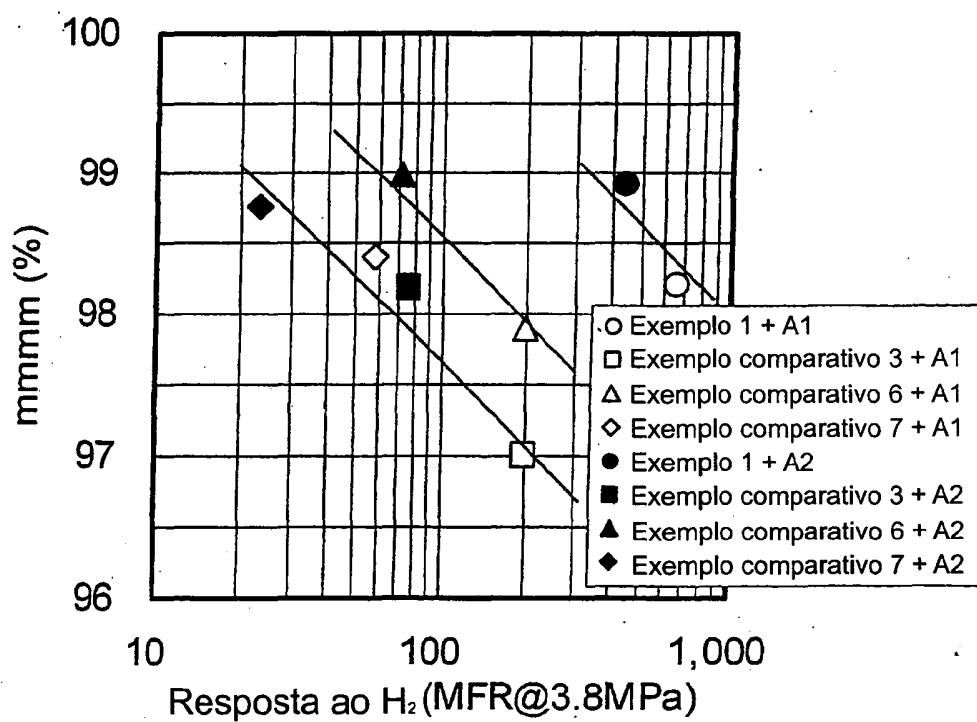


FIG. 11

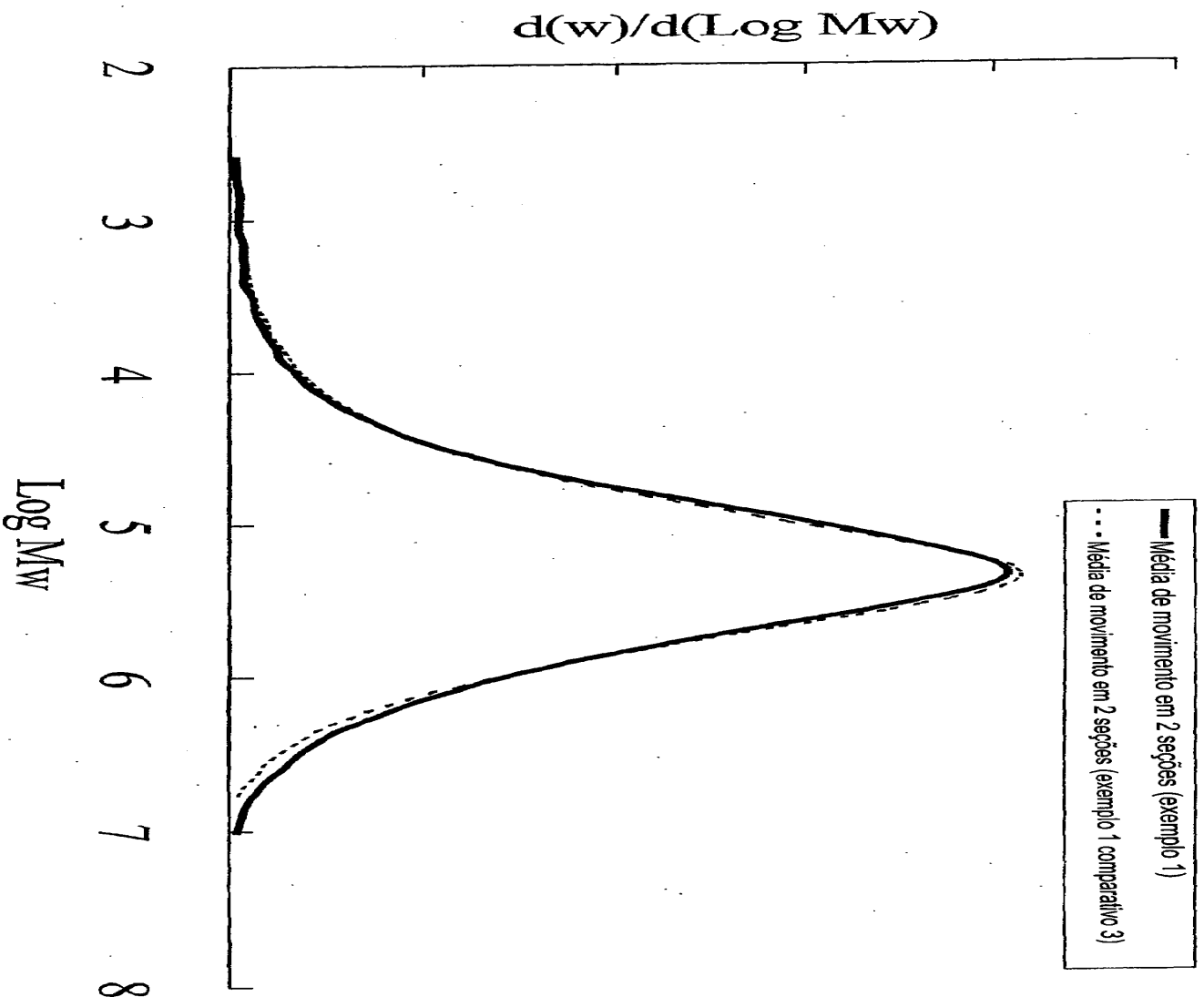


FIG. 12

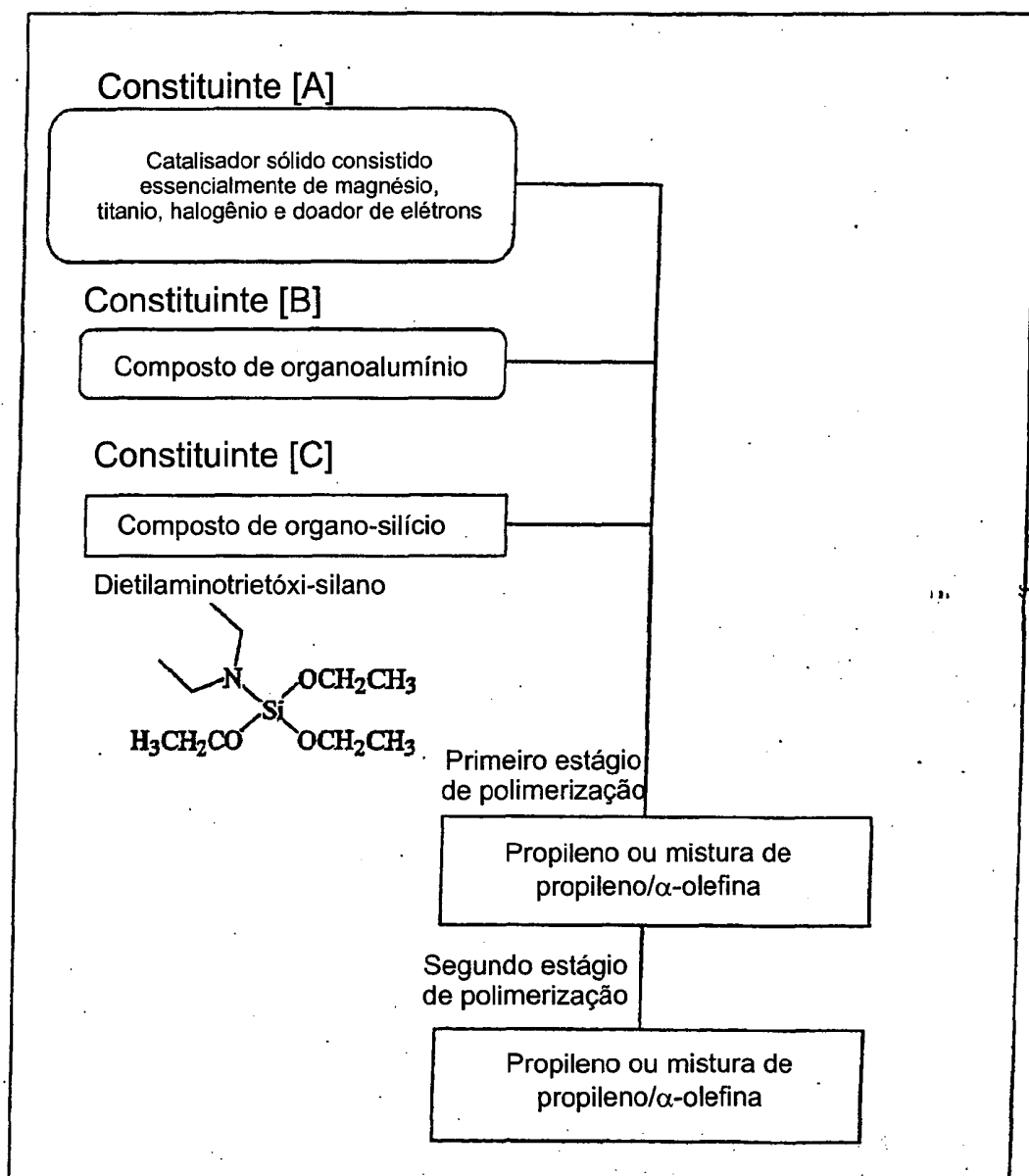


FIG. 13

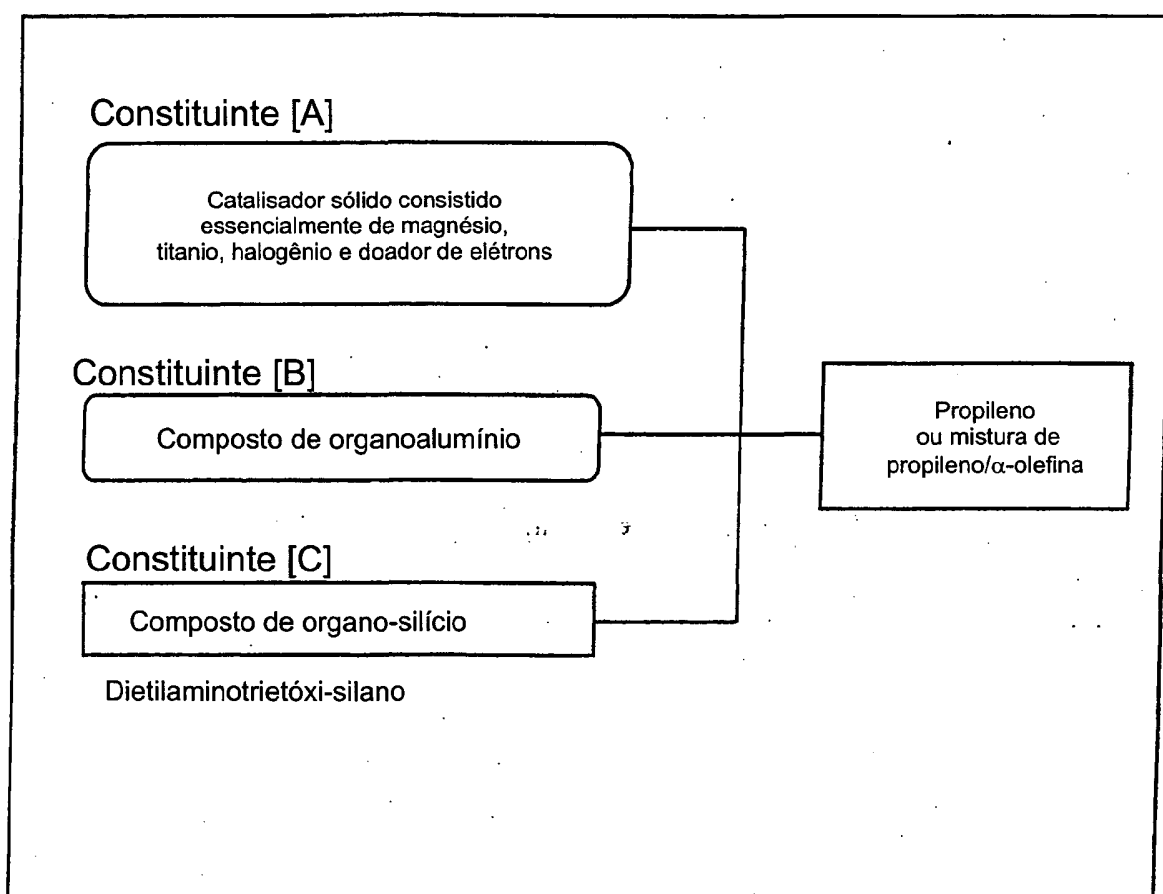


FIG. 14

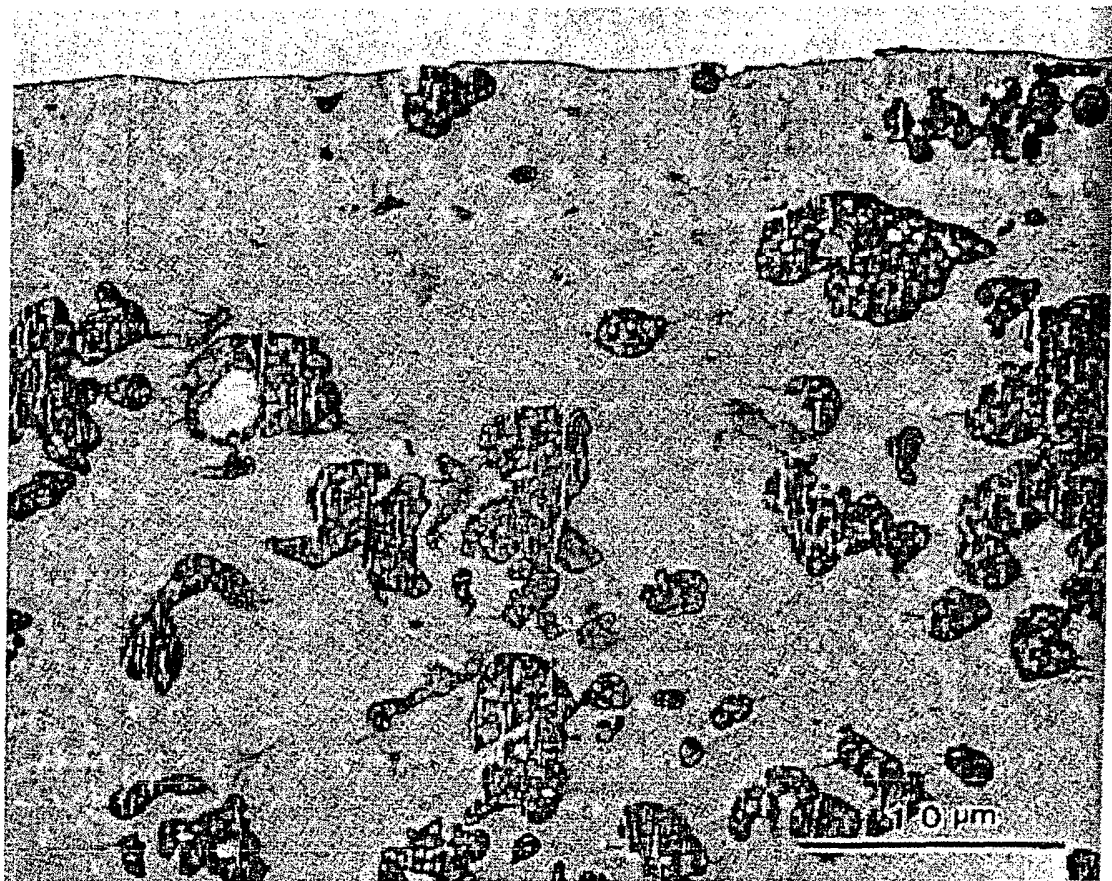
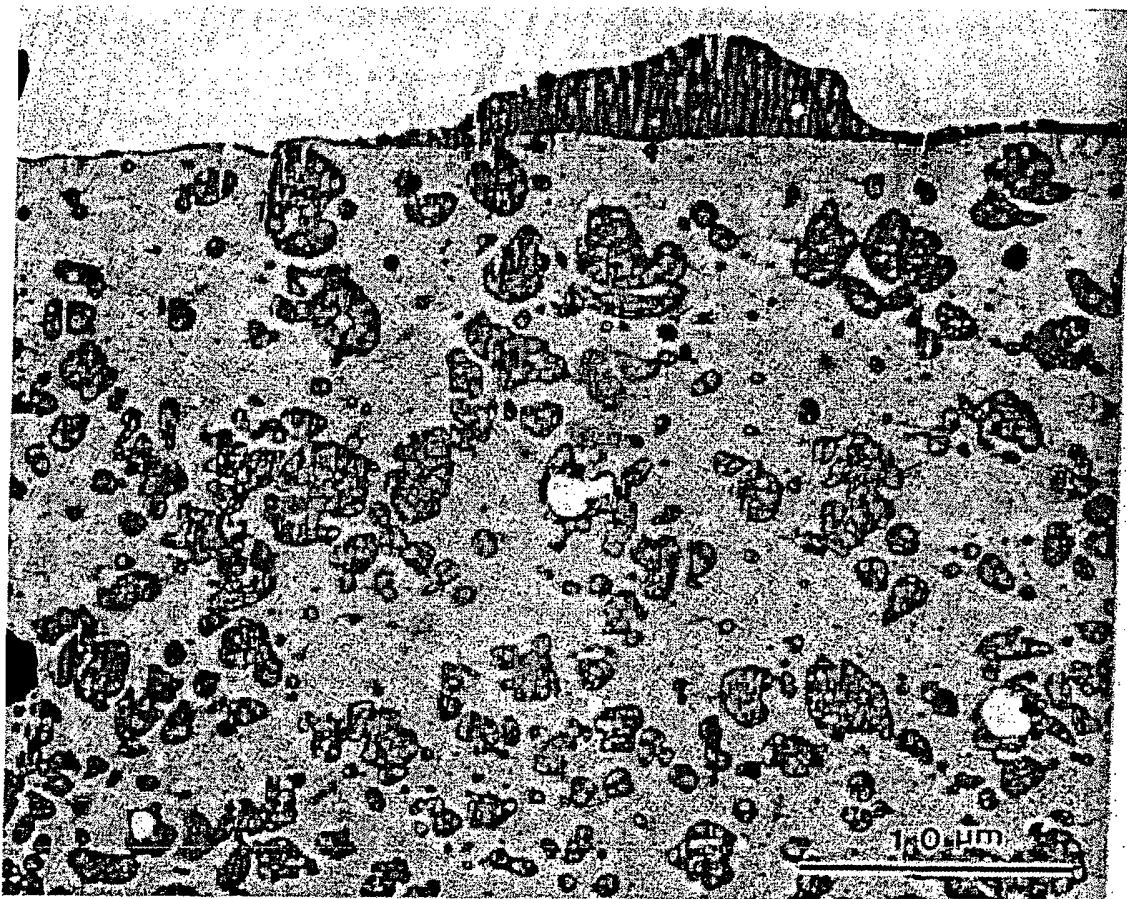


FIG. 15

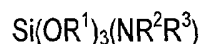


RESUMO

Patente de Invenção: "CONSTITUINTE DE CATALISADOR, SEU CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO OU COPOLIMERIZAÇÃO DE ALFA-OLEFINA, MÉTODO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINA, E MÉTODO
5 PARA PRODUZIR COPOLÍMEROS EM BLOCOS OU ALEATÓRIOS DA ALFA-OLEFINA".

A presente invenção se refere a um catalisador para a polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, constituinte de catalisador do mesmo e método de polimerização de α -olefinas com o catalisador, para a
10 produção de polímeros ou copolímeros de α -olefina com elevada resposta ao hidrogênio, elevada taxa de reação de polimerização, elevada estereorregularidade e excelente fluidez de fundido. A invenção descreve um constituinte de catalisador do catalisador para polimerização ou copolimerização de uma α -olefina, representado pela Fórmula 37 ou 38:

15 **Fórmula 37**



(em que, na Fórmula 37, R^1 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 6 átomos de carbono; R^2 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono ou hidrogênio; e R^3 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 12 átomos de carbono)

20 **Fórmula 38**



(em que, na Fórmula 38, R^1 é um grupo hidrocarboneto com 1 a 6 átomos de carbono; e RN é um grupo amino cíclico).