



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 510**

51 Int. Cl.:
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06014271 .8**
96 Fecha de presentación : **10.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1882703**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **Polipropileno ramificado de cadena corta.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Stadlbauer, Manfred;**
Ernst, Eberhard;
Huhtanen, Lauri;
Daniels, Yvo y
Jacobs, Franck

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 313 510 T3

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

ES 2 313 510 T3

DESCRIPCIÓN

Polipropileno ramificado de cadena corta.

5 La presente invención se refiere a una nueva clase de polipropilenos.

El polipropileno se ha hecho cada vez más atractivo para muchas aplicaciones comerciales diferentes. Una razón podría ser que los nuevos procedimientos desarrollados basados en sistemas catalizadores de sitio único abre la posibilidad de confeccionar nuevos polipropilenos para aplicaciones finales exigentes, lo que no ha sido posible durante un largo tiempo. Muy frecuentemente estos nuevos polipropilenos basados en sistemas catalizadores de sitio único son empleados en casos en los que se requieren materiales con una gran dureza. Además, la cantidad de solubles de xileno comparado con los productos Ziegler-Natta convencionales puede ser reducida significativamente lo que abre la posibilidad para aplicar el polipropileno en áreas sensibles, tales como en el campo de la medicina o el empaquetado de alimentos. Sin embargo, otro factor que debe tenerse en cuenta al desarrollar nuevos materiales es si pueden ser producidos con un esfuerzo razonable. Se valoran las velocidades de salida altas junto con un suministro de energía mínimo (entre otras cosas el polipropileno deberá poder formarse a bajas temperaturas). Sin embargo, normalmente las mejores propiedades del procedimiento se pagan con inferiores propiedades del material. De esta manera, siempre se debe encontrar un equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades del producto final. Hasta la fecha persiste el deseo de desarrollar polipropilenos que puedan ser usados en aplicaciones altamente exigentes que requieran buenas propiedades mecánicas, tales como dureza y resistencia a alta temperatura, así como altos niveles de pureza. Por otra parte, dichos polipropilenos deberán ser fácilmente procesables.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un polipropileno que tenga buenas propiedades de procesado, tal como baja temperatura de procesamiento y alta estabilidad de procesado, en combinación con buenas propiedades mecánicas, tales como alta dureza y alta pureza, es decir, cantidades bastante bajas de fracciones extraíbles.

El descubrimiento de la presente invención es proporcionar un polipropileno con un equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas y de procesamiento mediante la introducción de un grado específico de ramificación de cadena corta y una cantidad específica de áreas no cristalinas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un polipropileno que tiene

- a) solubles de xileno (XS) de al menos 0,5% en peso y
- b) un coeficiente de endurecimiento por deformación ($SHI@1s^{-1}$) de al menos 0,15 medido mediante una velocidad de deformación $d\varepsilon/dt$ de $1,00 s^{-1}$ a una temperatura de $180^{\circ}C$, en el que el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento de la tensión de tracción ($\lg(\eta_E^+)$) como función del logaritmo en base 10 de la deformación de Hencky ($\lg(\varepsilon)$) en el intervalo de deformaciones de Hencky entre 1 y 3.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los polipropilenos con tales características tienen propiedades superiores comparando con los polipropilenos conocidos en la técnica. Especialmente, los polipropilenos de la invención muestran una alta estabilidad de procesamiento a bajas temperaturas de procesamiento. Además y sorprendentemente, el polipropileno de la invención tiene además buenas propiedades mecánicas, tales como una alta dureza expresada en el módulo de tracción.

Un primer requerimiento de la presente invención es que el polipropileno tenga solubles de xileno de la misma extensión, es decir, de al menos 0,50% en peso. Los solubles de xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada por la disolución en xileno en ebullición y dejando que la parte insoluble cristalice de la solución refrigerante (para el procedimiento ver más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles de xileno contiene cadenas de polímero de estereo regularidad baja y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas. Por lo tanto, es preferente que los solubles de xileno sean más del 0,60% en peso. Por otra parte niveles demasiado altos de solubles de xileno son perjudiciales para algunas aplicaciones, tales como el empaquetado de alimentos, ya que representan un riesgo de contaminación potencial. Por lo tanto es preferente que los solubles de xileno no sean más del 1,50% en peso, todavía más preferentemente no más del 1,35% en peso y todavía más preferentemente no más de 1,00% en peso. En las formas de realización preferentes los solubles de xileno están en el intervalo de 0,50 a 1,50% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,60 a 1,35% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de 0,60 a 1,00% en peso.

Los nuevos polipropilenos están caracterizados particularmente por las propiedades de fluidez extensional. El flujo extensional, o deformación que implica el estiramiento de un material viscoso, es el tipo de deformación dominante en flujos convergentes y por compresión que ocurren en las operaciones típicas de procesamiento de polímeros. Las mediciones la fluidez extensional son particularmente útiles en la caracterización de polímeros ya que son muy sensibles a la estructura molecular del sistema polimérico ensayado. Cuando la velocidad de deformación de extensión real, referida también como la velocidad de deformación de Hencky, es constante, la extensión simple se dice que es un "flujo fuerte" en el sentido de que puede generar un grado mucho mayor de estiramiento y orientación molecular que en los flujos en corte simple. Como consecuencia, los flujos extensionales son muy sensibles a la cristalinidad y

ES 2 313 510 T3

a los efectos macroestructurales, tales como la ramificación de cadena corta y como tales pueden ser mucho más descriptivos en relación a la caracterización de polímeros que otros tipos de mediciones reológicas en masa que aplican flujo cortante.

5 Por lo tanto, un requerimiento es que el polipropileno tenga un coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de al menos 0,15, más preferentemente de al menos 0,20, todavía más preferentemente que el coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) esté en el intervalo de 0,15 a 0,30. En una forma de realización adicional es preferente que el coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) esté en el intervalo de 0,20 a 0,30.

10

El coeficiente de endurecimiento por deformación es una medida del comportamiento del endurecimiento por deformación del fundido de polipropileno. Además, los valores del coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de más de 0,10 indican un polímero no lineal, es decir, un polímero ramificado de cadena corta. En la presente invención, el coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) es medido mediante una velocidad de deformación $d\varepsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 180°C para determinar el comportamiento de endurecimiento por deformación, en el que el coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) se define como la pendiente de la función de crecimiento de la tensión de tracción η_E^+ como una función de la deformación de Hencky ε en una escala logarítmica entre 1,00 y 3,00 (ver Figura 1). Por lo tanto, la deformación de Hencky ε está definida por la fórmula $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_H \cdot t$, donde

20

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{2 \cdot \Omega \cdot R}{L_0}$$

25

con

30 “ L_0 ” es la longitud fija no soportada de la muestra que es estirada y que es igual a la distancia entre los ejes de los tambores principal y secundario

“ R ” es el radio de los tambores de enrollado equidimensionales, y

“ Ω ” es una velocidad de giro constante del eje impulsor.

35

A su vez, la función de crecimiento de la tensión de tracción η_E^+ está definida por la fórmula

40

$$\eta_E^+(\varepsilon) = \frac{F(\varepsilon)}{\dot{\varepsilon}_H \cdot A(\varepsilon)}$$

con

45

$$T(\varepsilon) = 2 \cdot R \cdot F(\varepsilon)$$

y

50

$$A(\varepsilon) = A_0 \cdot \left(\frac{d_S}{d_M} \right)^{2/3} \cdot \exp(-\varepsilon)$$

55

donde

la velocidad de deformación de Hencky $\dot{\varepsilon}_H$ se define igual que la deformación de Hencky ε

60

“ F ” es la fuerza de estiramiento tangencial

“ R ” es el radio de los tambores de enrollado equidimensionales

65

“ T ” es la señal medida de par, relacionada con la fuerza de estiramiento tangencial “ F ”

“ A ” es el área transversal instantánea de una muestra fundida estirada

ES 2 313 510 T3

“ A_0 ” es el área transversal de la muestra en el estado sólido (es decir, antes del fundido)

“ d_s ” es la densidad en el estado sólido y

5 “ d_M ” es la densidad en estado fundido del polímero.

Además, es preferente que el polipropileno muestre un engrosamiento de la velocidad de deformación lo que significa que el endurecimiento por deformación incrementa con las velocidades de extensión. De manera similar a la medición de SHI@1s⁻¹, un coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) puede ser determinado a diferentes velocidades de deformación. Un coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento de la tensión de tracción η_E^+ , $\lg(\eta_E^+)$, como una función del logaritmo en base 10 de la deformación de Hencky ε , $\lg(\varepsilon)$, entre las deformaciones de Hencky 1,00 y 3,00 a una temperatura de 180°C, donde un SHI@0,1s⁻¹ es determinado con una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,10 s⁻¹, un SHI@0,3s⁻¹ es determinado con una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,30 s⁻¹, un SHI@3.0 s⁻¹ es determinado con una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ de 3,00 s⁻¹, un SHI@10,0 s⁻¹ es determinado con una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ de 10,0 s⁻¹. Al comparar el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) a estas cinco velocidades de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00 s⁻¹, la pendiente del coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) como una función del logaritmo en base 10 de $\dot{\varepsilon}_H$, $\lg(\dot{\varepsilon}_H)$, es una medida característica de la ramificación de cadena corta. Por lo tanto, un índice de multi-ramificación (MBI) se define como la pendiente del coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) como una función de $\lg(\dot{\varepsilon}_H)$, es decir, la pendiente de una curva de ajuste lineal del coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) versus $\lg(\dot{\varepsilon}_H)$ aplicando el procedimiento de mínimos cuadrados, preferentemente el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se define a las velocidades de deformación $\dot{\varepsilon}_H$ entre 0,05 s⁻¹ y 20,00 s⁻¹, más preferentemente entre 0,10 s⁻¹ y 10,00 s⁻¹, todavía más preferentemente a las velocidades de deformación 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00 s⁻¹. Todavía más preferentemente, los valores SHI determinados mediante las velocidades de deformación 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00 s⁻¹ son usados para el ajuste lineal según el procedimiento de mínimos cuadrados al establecer el índice de multi-ramificación (MBI).

Por lo tanto, un requerimiento adicional es que el polipropileno tenga un índice de multi-ramificación (MBI) de al menos 0,10, más preferentemente de al menos 0,15, todavía más preferentemente el índice de multi-ramificación (MBI) está en el intervalo de 0,10 a 0,30. En una forma de realización preferente el polipropileno tiene un índice de multi-ramificación (MBI) en el intervalo de 0,15 a 0,30.

Por consiguiente, los polipropilenos de la presente invención, es decir, polipropilenos ramificados de cadena corta, están caracterizados por el hecho de que su coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) incrementa en cierta medida con la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}_H$, es decir, un fenómeno que no se observa en los polipropilenos lineales. Los tipos de polímeros de rama única (denominados polímeros Y con un esqueleto con una única cadena lateral larga y una arquitectura parecida a la letra “Y”) o tipos de polímeros ramificados en H (dos cadenas de polímero acopladas con un grupo puente y una arquitectura que se parece a la letra “H”) así como los lineales no muestran dicha relación, es decir, el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) no es influenciado por la velocidad de deformación (ver Figura 2). Por consiguiente, el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) de los polímeros conocidos, particularmente los polipropilenos conocidos, no incrementa con el incremento de la velocidad de deformación ($d\varepsilon/dt$). Los procesos de conversión industriales que implican un flujo elongacional operan a velocidades de extensión muy rápidas. Por lo tanto, la ventaja de un material que muestra un endurecimiento por deformación más pronunciado (medido mediante el coeficiente de endurecimiento por deformación SHI) a velocidades de deformación altas se hace obvia. Cuanto más rápido se estira el material, mayor coeficiente de endurecimiento por deformación y por lo tanto el material será más estable en la conversión.

Además, el polipropileno de la invención tiene preferentemente un índice de ramificación g' inferior a 1,00. Todavía más preferentemente, el índice de ramificación g' es superior a 0,7. De esta manera, es preferente que el índice de ramificación g' del polipropileno esté en el intervalo de más de 0,7 a menos de 1,0. El índice de ramificación g' define el grado de ramificación y está correlacionado con la cantidad de ramas de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = [IV]_{br} / [IV]_{lin}$ donde g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (en un intervalo de $\pm 3\%$) que el polipropileno ramificado. De esta manera, un valor bajo de g' es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si el valor g' decrece, la ramificación del polipropileno aumenta. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm and W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Este documento se incluye en la presente memoria por referencia.

La viscosidad intrínseca necesaria para determinar el índice de ramificación g' se mide según DIN ISO 1628/1, 60 Octubre 1999 (en Decalin a 135°C).

Para información adicional relacionada con los procedimientos de medición aplicados para obtener los datos relevantes para el índice de ramificación g' , la función de crecimiento de la tensión de tracción η_E^+ , la velocidad de deformación de Hencky $\dot{\varepsilon}_H$, la deformación de Hencky ε y el índice de multi-ramificación (MBI) se refiere a la sección de ejemplo.

La distribución de pesos moleculares (MWD) (determinada también en la presente memoria como polidispersidad) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de

ES 2 313 510 T3

pesos moleculares (MWD) es expresada como la relación entre el peso molecular medio en peso (M_w) y el peso molecular medio en número (M_n). El peso molecular medio en número (M_n) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de una curva del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares contra el peso molecular. En la práctica, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (M_w) es el primer momento de una curva del peso del polímero en cada intervalo de pesos moleculares contra el peso molecular.

El peso molecular medio en número (M_n) y el peso molecular medio en peso (M_w) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) son determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como solvente (ISO 16014).

Es preferente que el polipropileno tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, más preferentemente de 20.000 a 1.500.000 g/mol.

El peso molecular medio en número (M_n) del polipropileno es preferente que se encuentre en el intervalo de 5.000 a 1.000.000 g/mol, más preferentemente de 10.000 a 750.000 g/mol.

Debido a que una distribución amplia de pesos moleculares mejora la procesabilidad del polipropileno, la distribución de pesos moleculares (MWD) es preferentemente de hasta 20,00, más preferentemente de hasta 10,00, todavía más preferentemente de hasta 8,00. En una forma de realización alternativa la distribución de pesos moleculares (MWD) está comprendida preferentemente entre 1,00 y 8,00., todavía más preferentemente en el intervalo de 1,00 a 6,00, todavía más preferentemente en el intervalo de 1,00 a 4,00.

Además, es preferente que el polipropileno tenga un índice de fluidez (MFR) dado en un intervalo específico. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas proporcionan al material una menor tendencia al flujo que las moléculas cortas. Un incremento en el peso molecular significa un decremento en el valor MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de un cabezal definido bajo condiciones de temperatura y presión especificadas y la medición de la viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero está influenciada por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) es denotada como MFR_2 . Por consiguiente, es preferente que en la presente invención el polipropileno tenga un MFR_2 de hasta 10,00 g/10 min, más preferentemente de hasta 6,00 g/10 min. En otra forma de realización preferente el polipropileno tiene un MFR_2 hasta 4 g/10 min. Un intervalo preferente para el MFR_2 es de 1,00 a 10,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,00 a 6,00 g/10 min.

Debido a que la reticulación tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades de flujo extensional es preferente que el polipropileno según esta invención no esté reticulado.

Más preferentemente, el polipropileno según esta invención deberá tener una isotacticidad bastante alta medida mediante la concentración de pentadas meso (referida también en la presente memoria como concentración de pentadas), es decir, superior al 91%, más preferentemente, superior al 93%, todavía más preferentemente superior al 94% y más preferentemente superior al 95%. Por otra parte la concentración de pentadas no deberá ser superior al 99,5%. La concentración de pentadas es un indicador de la estrechez en la distribución de regularidad del polipropileno y medida por espectroscopia-NMR.

Además, es preferente que el polipropileno tenga una temperatura de fusión T_m superior a 148°C, más preferente superior a 150°C. El procedimiento de medición para la temperatura de fusión T_m se expone en la sección de ejemplo.

Preferentemente, el polímero según esta invención puede ser producido con niveles bajos de impurezas, es decir, niveles bajos de residuos de aluminio (Al) y/o niveles bajos de residuos de silicio (Si) y/o niveles bajos de residuos de boro (B). Por consiguiente, los residuos de aluminio del polipropileno pueden ser reducidos a un nivel de 12,00 ppm. Por otra parte, las propiedades de esta invención no están influenciadas perjudicialmente por la presencia de residuos. De esta manera en una forma de realización el polipropileno según esta invención está preferentemente esencialmente libre de cualquier residuo de boro y/o silicio, es decir, no pueden detectarse (el análisis de contenidos de residuos se define en la sección de ejemplo). En otra forma de realización el polipropileno según esta invención comprende preferentemente residuos de boro y/o residuos de silicio en cantidades detectables, es decir, en cantidades superiores a 0,10 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, todavía más preferentemente en cantidades superiores a 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, todavía más preferentemente en cantidades superiores a 0,50 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio. En todavía otra forma de realización el polipropileno según esta invención comprende aluminio en cantidades detectables, es decir, en cantidades superiores a 5,00 ppm de residuos de aluminio, todavía más preferentemente superiores a 12,00 ppm de residuos de aluminio y todavía más preferentemente superiores a 13,00 ppm de residuos de aluminio. En todavía otra forma de realización el polipropileno según esta invención comprende boro y/o silicio en cantidades detectables, es decir, en cantidades superiores a 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio y residuos de aluminio en cantidades superiores a 12,00 ppm, más preferentemente superiores a 25 ppm.

ES 2 313 510 T3

En una forma de realización el polipropileno de la invención (polipropileno ramificado de cadena corta) tal como se ha definido anteriormente (y definido adicionalmente más adelante) es preferentemente unimodal. En otra forma de realización preferente el polipropileno de la invención (polipropileno ramificado de cadena corta) tal como se ha definido anteriormente (y definido adicionalmente más adelante) es preferentemente multimodal, más preferentemente bimodal.

Los términos “multimodal” o “distribución multimodal” describen una distribución de frecuencia que tiene varios máximos relativos (al contrario del unimodal que sólo tiene un máximo). Particularmente, la expresión “modalidad de un polímero” se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares (MWD), es decir, la apariencia del gráfico de la fracción del peso del polímero como una función de su peso molecular. Si el polímero es producido en el procedimiento de etapas secuenciales, es decir, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tienen cada una de ellas su propia distribución de pesos moleculares que pueden diferir considerablemente entre sí. La curva de distribución de pesos moleculares del polímero final resultante puede verse en una superposición de las curvas de distribución de los pesos moleculares de la fracción polimérica que mostrarán, consiguientemente, un máximo más diferenciado, o al menos más ampliado distintivamente comparado con las curvas de las fracciones individuales.

Un polímero que muestra dicha curva de distribución de pesos moleculares es denominado bimodal o multimodal, respectivamente.

En caso que el polipropileno no sea unimodal, entonces es preferentemente bimodal.

El polipropileno según esta invención puede ser un homopolímero o un copolímero.

En caso de que el polipropileno sea unimodal el polipropileno es preferentemente un polipropileno homopolímero tal como se define más adelante. A su vez, en caso de que el polipropileno sea multimodal, más preferentemente bimodal, el polipropileno puede ser un polipropileno homopolímero así como un polipropileno copolímero. Sin embargo es particularmente preferente que en caso de que el polipropileno sea multimodal, más preferentemente bimodal, el polipropileno sea un polipropileno homopolímero. Además es preferente que al menos una de las fracciones del polipropileno multimodal sea un polipropileno ramificado de cadena corta, preferentemente un polipropileno homopolímero ramificado de cadena corta, según esta invención.

El polipropileno según esta invención es más preferentemente un polipropileno homopolímero unimodal.

La expresión polipropileno homopolímero, tal como se usa en esta invención, se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos el 97% en peso, preferentemente en al menos 99% en peso y más preferentemente en al menos 99,8% en peso de unidades de polipropileno. En una forma de realización preferente sólo las unidades polipropileno en el polipropileno homopolímero son detectables. El contenido de comonomero puede ser determinado con espectroscopia infrarroja FT, tal como se describe más adelante en los ejemplos.

En caso de que el polipropileno según esta invención sea un polipropileno copolímero multimodal o bimodal, es preferente que el comonomero sea etileno. Sin embargo, también son adecuados otros comonomeros conocidos en la técnica. Preferentemente, la cantidad total de comonomero, más preferentemente etileno, en el polipropileno copolímero es de hasta el 30% en peso, más preferentemente de hasta el 25% en peso.

En una forma de realización preferente, el polipropileno copolímero multimodal o bimodal es un polipropileno copolímero que comprende una matriz polipropileno homopolímero que es un polipropileno ramificado de cadena corta según esta invención y un caucho de etileno-propileno (EPR).

La matriz polipropileno homopolímero puede ser unimodal o multimodal, es decir, bimodal. Sin embargo es preferente que la matriz polipropileno homopolímero sea unimodal.

Preferentemente, el caucho de etileno-propileno (EPR) en el polipropileno copolímero multimodal o bimodal total es de hasta el 80% en peso. Más preferentemente la cantidad de caucho de etileno-propileno (EPR) en el polipropileno copolímero multimodal o bimodal total está comprendida en el intervalo de 20 a 80% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de 30 a 60% en peso.

Además, es preferente que el polipropileno copolímero multimodal o bimodal, que es un copolímero, comprenda una matriz polipropileno homopolímero que es un polipropileno ramificado de cadena corta según esta invención y un caucho de etileno-propileno (EPR) con un contenido de etileno de hasta el 50% en peso.

Además, es preferente que el polipropileno tal como se ha definido anteriormente sea producido en presencia del catalizador tal como se define más adelante. Además, para la producción del polipropileno tal como se ha definido anteriormente, se usa preferentemente el procedimiento tal como se define más adelante.

El polipropileno según esta invención ha sido obtenido particularmente mediante un nuevo sistema catalizador. Este nuevo sistema catalizador comprende un catalizador simétrico, en el que el sistema catalizador tiene una porosidad inferior a 1,40 ml/g, más preferentemente inferior a 1,30 ml/g y más preferentemente inferior a 1,00 ml/g. La porosidad

ES 2 313 510 T3

ha sido medida según DIN 66135 (N₂). En otra forma de realización preferente la porosidad no es detectable cuando es determinada con el procedimiento aplicado según DIN 66135 (N₂).

Un catalizador simétrico según esta invención es un compuesto metalloceno que tiene una simetría C₂. Preferentemente el metalloceno con simetría C₂ comprende dos ligandos orgánicos idénticos, todavía más preferentemente comprende sólo dos ligandos orgánicos que son idénticos, todavía más preferentemente comprende sólo dos ligandos orgánicos que son idénticos y ligados por medio de un puente.

Dicho catalizador simétrico es preferentemente un catalizador de sitio único (SSC).

Debido al uso del sistema catalizador con una porosidad muy baja que comprende un catalizador simétrico es posible la fabricación del polipropileno ramificado de cadena corta definido anteriormente.

Además es preferente que el sistema catalizador tenga un área superficial inferior a 25 m²/g, todavía más preferente inferior a 20 m²/g, todavía más preferente inferior a 15 m²/g, todavía más preferente de 10 m²/g y más preferente inferior a 5 m²/g. El área superficial según esta invención es medida según ISO 9277 (N₂).

Es particularmente preferente que el sistema catalizador según esta invención comprenda un catalizador simétrico, es decir un catalizador tal como se ha definido anteriormente y detallado adicionalmente más adelante y tenga una porosidad no detectable cuando se aplica el procedimiento según DIN 66135 (N₂) y tenga un área superficial medida según ISO 9277 (N₂) inferior a 5 m²/g.

Preferentemente, el compuesto catalizador simétrico, es decir, el metalloceno con simetría C₂, tiene la fórmula (I):



donde

M es Zr, Hf o Ti, más preferentemente Zr, y

X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando-σ

R es un grupo puente que une los dos ligandos Cp

Cp es un ligando orgánico seleccionado de entre el grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la salvedad de que ambos ligandos Cp son seleccionados de entre el grupo expuesto anteriormente y ambos ligandos Cp son químicamente el mismo, es decir, son idénticos.

El término "ligando-δ" se entiende a lo largo de la descripción en una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal en uno o más sitios por medio de un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es halógeno, particularmente clorina (Cl).

Preferentemente, el catalizador simétrico tiene la fórmula (I) indicada anteriormente,

donde

M es Zr y

cada X es Cl.

Preferentemente ambos ligando Cp idénticos son sustituidos.

El sustituyente o mas sustituyentes opcionales unidos al ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo pueden ser seleccionados de un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alqueno, C₂-C₂₀-alquino, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₆-C₂₀-arilo o C₇-C₂₀-arilalquilo), C₃-C₁₂-cicloalquilo que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anillo, C₆-C₂₀-heteroarilo, C₁-C₂₀-haloalquilo, -SIR''₃, -OSiR''₃, -SR'', -PR''₂ y -NR''₂, en el que cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alqueno, C₂-C₂₀-alquino, C₃-C₁₂-cicloalquilo o C₆-C₂₀-arilo.

Más preferentemente, ambos ligandos Cp idénticos son fracciones indenilo en las que cada fracción indenilo presenta uno o más sustituyentes tal como se ha definido anteriormente. Más preferentemente cada uno de los ligandos CP idénticos es una fracción indenilo que presenta dos sustituyentes tal como los definidos anteriormente, con la salvedad de que los sustituyentes son seleccionados de manera que ambos ligandos Cp son de la misma estructura química, es decir, ambos ligandos CP tiene los mismos sustituyentes unidos a la químicamente misma fracción indenilo.

ES 2 313 510 T3

Todavía más preferentemente ambos Cps idénticos son fracciones indenilo en las que las fracciones indenilo comprenden al menos en el anillo de cinco miembros de la fracción indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente seleccionado de entre el grupo que comprende alquilo, tal como C₁-C₆-alquilo, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi, en los que cada alquilo es seleccionado independientemente de entre C₁-C₆-alquilo, tal como metilo o etilo, con la salvedad de que las fracciones indenilo de ambos CP son de la misma estructura química, es decir, ambos ligandos Cp tiene los mismos sustituyentes unidos a químicamente la misma fracción indenilo.

Todavía más preferentemente ambos Cp idénticos son fracciones indenilo en las que las fracciones indenilo comprenden al menos en el anillo de seis miembros de la fracción indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente seleccionado de entre el grupo que comprende una fracción anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, tal como C₁-C₆ alquilo, y una fracción anillo heteroaromático, con la salvedad de que las fracciones indenilo de ambos Cp son de la misma estructura química, es decir, ambos ligandos Cp tienen los mismos sustituyentes unidos a químicamente la misma fracción indenilo.

Todavía más preferentemente ambos Cp idénticos son fracciones indenilo en las que las fracciones indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros de la fracción indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros de la fracción indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco miembros es seleccionado de entre el grupo que comprende alquilo, tal como C₁-C₆ alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros es seleccionado del grupo que comprende una fracción anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, tales como C₁-C₆ alquilo y una fracción anillo heteroaromático, con la salvedad de que las fracciones indenilo de ambos Cp son de la misma estructura química, es decir, ambos ligandos Cp tienen los mismos sustituyentes unidos a químicamente la misma fracción indenilo.

En relación a la fracción "R" es preferente que "R" tenga la fórmula (II):



donde

Y es C, Si o Ge y

R' es C₁ a C₂₀ alquilo, C₆-C₁₂ arilo o C₇-C₁₂ arilalquilo o trimetilsililo.

En caso de que ambos ligandos Cp del catalizador simétrico definido anteriormente, particularmente en el caso de las dos fracciones indenilo, están unidos con un miembro puente R, el miembro puente R está típicamente colocado en la posición 1. El miembro puente R puede contener uno o más átomos puente seleccionados de entre, por ejemplo, C, Si y/o Ge, preferentemente de entre C y/o Si. Un puente preferente R es -Si(R')₂-, en el que R' es seleccionado independientemente de entre uno o más de por ejemplo trimetilsililo, C₁-C₁₀ alquilo, C₁-C₂₀ alquilo, tal como C₆-C₁₂ arilo o C₇-C₄₀, tal como C₇-C₁₂ arilalquilo, en el que el alquilo como tal o como parte del arilalquilo es preferentemente C₁-C₆ alquilo, tal como etilo o metilo, preferentemente metilo y arilo es preferentemente fenilo. El puente -Si(R')₂ es preferentemente por ejemplo -Si(C₁-C₆ alquilo)₂-, -Si(fenilo)₂- o Si(C₁-C₆ alquilo)(fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una forma de realización preferente el catalizador simétrico, es decir, el metalloceno con simetría C₂, está definido por la fórmula (III)



donde

ambos Cp se coordinan a M y son seleccionados de entre el grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la salvedad de que ambos ligandos Cp son químicamente el mismo, es decir, son idénticos, y

R es un grupo puente que une ambos ligandos L,

donde R está definido por la fórmula (II)



ES 2 313 510 T3

donde

Y es C, Si o Ge y

5 R' es C₁ a C₂₀ alquilo, C₆-C₁₂ arilo o C₇-C₁₂ arilalquilo.

Más preferentemente el catalizador simétrico está definido por la fórmula (III), donde ambos Cp son seleccionados de entre el grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

10 En una forma de realización preferente el catalizador simétrico es dimetilsilil(2-metil-4-fenil-indenil)₂ dicloruro de circonio. Más preferentemente dicho catalizador simétrico no tiene soporte de sílice.

15 Los componentes del catalizador simétrico descrito anteriormente son preparados según los procedimientos descritos en WO 01/48034.

Es particularmente preferente que el catalizador simétrico pueda ser obtenido mediante la tecnología de solidificación de emulsión tal como se describe en WO 03/051934. Este documento se incluye en su totalidad en la presente memoria por referencia. Por lo tanto, el catalizador simétrico es preferentemente en forma de partículas catalizadoras sólidas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- a) preparar una solución de uno o más componentes del catalizador simétrico;
- 25 b) dispersar dicha solución en un solvente inmiscible para formar con el mismo una emulsión en la que dicho uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada,
- c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

30 Preferentemente un solvente, más preferentemente un solvente orgánico, es usado para formar dicha solución. Todavía más preferentemente el solvente orgánico es seleccionado de entre el grupo que comprende un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

35 Además el solvente inmiscible que forma la fase continua es un solvente inerte, más preferentemente el solvente inmiscible comprende un solvente orgánico fluorinado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferentemente el solvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o per-fluorinado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Es particularmente preferente que dicho solvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente C₃-C₃₀ perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente C₄-C₁₀ perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos, particularmente preferente perfluorohexano, 40 perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

Además es preferente que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bi- o multifásico tal como es conocido en la técnica. Un emulsificador puede ser usado para formar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador es formado *in situ* a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

45 En principio, el agente emulsificador puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsificador puede ser por ejemplo un surfactante basado en hidrocarburos interrumpido opcionalmente con (a) heteroátomo(s), preferentemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorinados tal como se conoce en la técnica. Alternativamente, el agente emulsificador puede ser preparado durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, reaccionando un precursor de surfactante con un compuesto de la solución catalizadora. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un C₁ a C₃₀ alcohol altamente fluorinado, que reacciona por ejemplo con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.

55 En principio, cualquier procedimiento de solidificación puede ser usado para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersadas. Según una forma de realización preferente la solidificación es realizada mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión es sometida a un cambio gradual de temperatura de hasta 10°C/min, preferentemente de 0,5 a 6°C/min y más preferentemente de 1 a 5°C/min. Incluso más preferentemente la emulsión es sometida a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferentemente más de 50°C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

65 Las partículas recuperadas tienen preferentemente un intervalo de tamaños medios de 5 a 200 μm, más preferentemente de 10 a 100 μm.

Además, la forma de las partículas solidificadas tiene preferentemente una forma esférica, una distribución de tamaños de partícula predeterminada y un área superficial tal como se ha mencionado anteriormente preferentemente

ES 2 313 510 T3

inferior a 25 m²/g, todavía más preferentemente inferior a 20 m²/g, todavía más preferentemente inferior a 15 m²/g, todavía más preferentemente inferior a 10 m²/g y más preferentemente inferior a 5 m²/g, donde dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

5 Para mas detalles, las formas de realización y ejemplos del sistema de fase continua y dispersada, procedimiento de formación de la emulsión, agente emulsificador y procedimientos de solidificación se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 indicada anteriormente.

10 Los componentes del catalizador simétrico descrito anteriormente son preparados según los procedimientos descritos en WO 01/48034.

Tal como se ha indicado anteriormente el sistema catalizador puede comprender además un activador como un cocatalizador, tal como se describe en WO 03/05193, que se incluye a la presente memoria por referencia.

15 Preferente como cocatalizador para metalocenos y no metalocenos, si se desea, son los aluminoxanos, particularmente los C₁-C₁₀-alquilaluminoxanos, más particularmente metilaluminoxano (MAO). Dichos aluminoxanos pueden ser usados como el único cocatalizador o junto con otro u otros cocatalizadores. De esta manera, aparte o además de los aluminoxanos, pueden usarse otros activadores de catalizador que forman complejos de catión. Dichos activadores están disponibles comercialmente o pueden ser preparados según la literatura de la técnica anterior.

20 Cocatalizadores aluminoxano adicionales se describen, entre otros, en WO 94/28034 que se incorpora a la presente memoria por referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente de 3 a 20, unidades de repetición -(Al(R''')O)- (donde R''' es hidrógeno, C₁-C₁₀-alquilo (preferentemente metilo) o C₆-C₁₈-arilo o mezclas de los mismos).

25 El uso y las cantidades de dichos activadores se encuentran dentro de los conocimientos de un experto en la materia. Como ejemplo, con los activadores de boro, puede usarse una relación de metal de transición a activador de boro de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1. En caso de los aluminoxanos preferentes, tales como metilaluminoxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminoxano, puede ser seleccionada para proporcionar una relación molar de Al:metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000, de manera adecuada de 5 a 8.000, preferentemente de 10 a 7.000, por ejemplo de 100 a 4.000, tal como de 1.000 a 3.000. Típicamente en caso de catalizador sólido (heterogéneo) la relación es preferentemente inferior a 500.

30 La cantidad de cocatalizador a emplear en el catalizador de la invención es por lo tanto variable y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular seleccionado en una manera bien conocida para una persona con conocimientos en la materia.

35 Cualquier componente adicional a ser contenido en la solución que comprende el compuesto de organotransición puede ser añadido a dicha solución, antes o, alternativamente, después de la etapa de dispersión.

40 Además, la presente invención se refiere al uso del sistema catalizador definido anteriormente para la producción de un polipropileno según esta invención.

45 Además, la presente invención se refiere al procedimiento para producir el polipropileno de la invención, mediante el cual el sistema catalizador definido anteriormente es empleado. Además es preferente que la temperatura del procedimiento sea superior a 60°C. Preferentemente, el procedimiento es un procedimiento multietapa para obtener polipropileno multimodal tal como se ha definido anteriormente.

50 Los procedimientos multietapa incluyen también reactores de polimerización en masa/fase gaseosa conocidos como reactores de fase gaseosa multizona para producir polímero propileno multimodal.

55 Un procedimiento multietapa preferente es un procedimiento "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR[®]) descrito por ejemplo en la literatura de patentes, tal como en EP 0 887 379 o en WO 92/12182.

Los polímeros multimodales pueden ser producidos según diversos procedimientos que se describen por ejemplo en WO 92/12182, EP 0 887 379 y WO 97/22633.

60 Un polipropileno multimodal según esta invención es producido preferentemente en un procedimiento multietapa en una secuencia de reacción multietapa tal como se describe en WO 92/12182. Los contenidos de este documento se incluyen en la presente memoria por referencia.

65 Se conocía previamente la producción de polipropileno multimodal, particularmente bimodal, en dos o más reactores conectados en serie, es decir en etapas (a) y (b) diferentes.

Según la presente invención, las principales etapas de polimerización se realizan preferentemente como una combinación de polimerización de en masa/polimerización de fase gaseosa.

ES 2 313 510 T3

Las polimerizaciones en masa se realizan preferentemente en los llamados reactores tipo bucle.

Con el fin de producir un polipropileno multimodal según esta invención, se prefiere un modo flexible. Por esta razón, es preferente que la composición sea producida en dos etapas de polimerización principales en combinación de un reactor tipo bucle/ reactor de fase gaseosa.

Opcionalmente, y preferentemente, el procedimiento puede comprender también una etapa de prepolimerización en una manera conocida en la técnica y que puede preceder a la etapa de polimerización (a).

Si se desea, un componente comonomero elastomérico adicional, conocido como componente caucho de etileno-propileno (EPR) en esta invención, puede ser incorporado a la matriz polipropileno homopolímero obtenida para formar un propileno copolímero tal como se ha definido anteriormente. El componente caucho de etileno-propileno (EPR) puede ser producido preferentemente después de la etapa de polimerización de fase gaseosa (b) en una segunda subsiguiente polimerización o polimerizaciones adicionales de fase gaseosa usando uno o más reactores de fase gaseosa.

El procedimiento es preferentemente un procedimiento continuo.

Preferentemente, en el procedimiento para producir el polímero propileno tal como se ha definido anteriormente las condiciones para el reactor de polimerización en masa de la etapa (a) pueden ser como se indica a continuación:

- la temperatura está en el intervalo de 40°C a 110°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, 70°C a 90°C,
- la presión está en el intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 30 bar y 60 bar,
- el hidrógeno puede ser añadido para controlar la masa molar en una manera conocida por sí misma.

Subsiguientemente, la mezcla de reacción del reactor de polimerización en masa (a granel) (etapa a) es transferida al reactor de fase gaseosa, es decir a la etapa (b), en el que las condiciones en la etapa (b) son preferentemente como se indica a continuación:

- la temperatura está en el intervalo de 50°C a 130°C, preferentemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está en el intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar y 35 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar en una manera conocida por sí misma.

El tiempo de residencia puede variar para ambas zonas de reactor. En una forma de realización del procedimiento para producir el polímero propileno el tiempo de residencia en el reactor de polimerización en masa, por ejemplo de tipo bucle está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

Si se desea, la polimerización puede realizarse en una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de polimerización en masa, preferentemente en el reactor tipo bucle y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

El procedimiento de la invención o cualquiera de las formas de realización anteriores permiten medios altamente viables para producir y adaptar a la medida adicionalmente la composición de polímero propileno dentro de la invención, por ejemplo, las propiedades de la composición de polímero pueden ser ajustadas o controladas en una manera conocida, por ejemplo con uno o más parámetros de procedimiento siguientes: temperatura, suministro de hidrógeno, suministro de comonomero, suministro de propileno, por ejemplo en el reactor de fase gaseosa, catalizador, el tipo y la cantidad de un donante externo (si es usado), dividido entre los componentes.

El procedimiento anterior permite medios muy viables para obtener el polipropileno realizado en reactor tal como se ha definido anteriormente.

En adelante, la presente invención se describirá por medio de ejemplos.

Ejemplos

1- Definiciones/Procedimientos de medición

Las siguientes definiciones de términos y procedimientos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como para los ejemplos que siguen, si no se especifica lo contrario.

ES 2 313 510 T3

A. Concentración de Pentadas

Para el análisis de concentración de pentadas meso, también referido en la presente memoria como análisis de concentración de pentadas, el análisis de asignación es realizado según T Hayashi, Pentad concentration, R. Chujo and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, *et al.*, Polymer 35 339 (1994).

B. Índice de multi-ramificación

1. Adquisición de datos experimentales

10

El polímero es fundido a $T=180^{\circ}\text{C}$ y es estirado con el dispositivo SER Universal Testing Platform tal como se describe más adelante a velocidades de deformación de $d\varepsilon/dt = 0,1, 0,3, 1,0, 3,0$ y 10 s^{-1} en experimentos subsiguientes. El procedimiento de adquisición de datos en bruto se describe en Sentmanat *et al.*, J. Rheol. 2005, Measuring the Transient Elongational Rheology of Polyethylene Melts Using the SER Universal Testing Platform.

15

Configuración experimental

Se usan un Paar Physica MCR300, equipado con una unidad de control de temperatura TC30 y un horno CTT600 (calentamiento por convección y radiación) y un dispositivo extensional SERVP01-025 con sensor de temperatura y un software RHEO-PLUS/32v2.66.

20

Preparación de la muestra

Los pelets estabilizados son moldeados por presión a 220°C (tiempo de gel de 3 min, tiempo de presión 3 min, tiempo de moldeo total $3+3=6$ min) en un molde a una presión suficiente para evitar burbujas en la muestra, enfriados a temperatura ambiente. A partir de dicha placa preparada de 0,7 mm de grosor, se cortan tiras de 10 mm de anchura y una longitud de 18 mm.

25

Comprobación de dispositivo SER

30

Debido a que las pequeñas fuerzas que actúan sobre las muestras estiradas a un fino grosor, cualquier fricción esencial del dispositivo deterioraría la precisión de los resultados y debe ser evitada.

35

Con el fin de asegurar que la fricción del dispositivo sea inferior a un umbral de 5×10^{-3} mNm (mili-Newtonmetro) lo cual se requiere para mediciones precisas y correctas, se realiza el siguiente procedimiento de comprobación previamente a cada medición:

40

- El dispositivo se pone a la temperatura de ensayo (180°C) durante un intervalo mínimo de 20 minutos sin la muestra en presencia de abrazaderas
- Se realiza un ensayo estándar $0,3\text{s}^{-1}$ con el dispositivo a la temperatura de ensayo (180°C)
- Se registra el par (medido en mNm) y se grafica en función del tiempo
- El par no debe exceder un valor de 5×10^{-3} mNm para asegurar que la fricción del dispositivo se encuentra en un intervalo bajo aceptable.

45

Conducción del experimento

50

El dispositivo es calentado durante un intervalo mínimo de 20 minutos a la temperatura de ensayo (180°C medida con el termopar fijado al dispositivo SER) con abrazaderas pero sin la muestra. Subsiguientemente, la muestra ($0,7 \times 10 \times 18$ mm), preparada tal como se ha descrito anteriormente, es fijada mediante abrazaderas al dispositivo caliente. La muestra se deja fundir durante 2 minutos +/- 20 segundos antes de iniciar el experimento.

55

Durante el experimento de estiramiento bajo atmósfera inerte (nitrógeno) a velocidad de deformación de Hencky constante, el par es registrado como una función del tiempo en condiciones isotermas (medido y controlado con el termopar fijado al dispositivo SER).

60

Después del estiramiento, el dispositivo es abierto y la película estirada (que está enrollada en los tambores) es inspeccionada. Se requiere una extensión homogénea. Puede juzgarse visualmente a partir de la forma de la película estirada sobre los tambores si el estiramiento de la muestra ha sido homogéneo o no. La cinta debe estar enrollada simétricamente en ambos tambores, pero también simétricamente en la mitad superior e inferior de la muestra.

65

Si se confirma el estiramiento simétrico por este medio, la viscosidad elongacional transitoria se calcula a partir del par registrado tal como se detalla más adelante.

ES 2 313 510 T3

2. Evaluación

Para cada una de las diferentes velocidades de deformación $d\varepsilon/dt$ aplicadas, se traza la función de crecimiento de tensión de tracción resultante η_E^+ ($d\varepsilon/dt$, t) contra la deformación de Hencky total ε para determinar el comportamiento de endurecimiento por deformación del fundido, ver Figura 1.

En el intervalo de deformaciones de Hencky entre 1,0 y 3,0, la función de crecimiento de tensión de tracción η_E^+ puede ser bien ajustada con una función

$$\eta_E^+(\dot{\varepsilon}, \varepsilon) = c_1 \cdot \varepsilon^{c_2}$$

donde c_1 y c_2 son variables de ajuste. Dicha c_2 derivada es una medida del comportamiento del endurecimiento por deformación del fundido y se denomina coeficiente de endurecimiento por deformación SHI.

Dependiendo de la arquitectura del polímero, SHI puede

- ser independiente de la velocidad de deformación (materiales lineales, estructuras Y o H)
- incrementar con la velocidad de deformación (estructuras de cadena corta, hiper- o multi-ramificadas).

Esto se ilustra en la Figura 2.

Para el polietileno, (HDPE) lineal, (LLDPE) ramificados de cadena corta y estructuras (LDPE) hiper-ramificadas son bien conocidas y por lo tanto son usadas para ilustrar las analíticas estructurales en base a los resultados de la viscosidad extensional. Se comparan con un polipropileno con estructuras Y y H en relación a su cambio en el comportamiento de endurecimiento por deformación como función de la velocidad de deformación, ver la Figura 2 y la Tabla 1.

Para ilustrar la determinación de SHI a diferentes velocidades de deformación así como el índice de multi-ramificación (MBI) se examinan cuatro polímeros de arquitectura de cadena conocida con el procedimiento analítico descrito anteriormente.

El primer polímero es un polipropileno homopolímero con forma de H e Y realizado según EP 879 830 ("A"). Tiene un MFR230/2.16 de 2,0 g/10 min, un módulo de tracción de 1950 MPa y un índice de ramificación g' de 0,7.

El segundo polímero es un LPDE hiper-ramificado comercial, Borealis "B", realizado en un procedimiento de alta presión conocido en la técnica. Tiene un MFR190/2.16 de 4,5 y una densidad de 923 kg/m³.

El tercer polímero es un LLDPE ramificado de cadena corta, Borealis "C", realizado en un procedimiento de baja presión conocido en la técnica. Tiene un MFR190/2.16 de 1,2 y una densidad de 919 kg/m³.

El cuarto polímero es un HDPE lineal, Borealis "D", realizado en un procedimiento de baja presión conocido en la técnica. Tiene un MFR190/2.16 de 4,0 y una densidad de 954 kg/m³.

Los cuatro materiales de arquitectura de cadena conocida son investigados mediante la medición de la viscosidad elongacional transitoria a 180°C a velocidades de deformación de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 y 10s⁻¹. Los datos obtenidos (viscosidad elongacional transitoria versus deformación de Hencky) son ajustados con una función

$$\eta_E^+ = c_1 * \varepsilon^{c_2}$$

para cada una de las velocidades de deformación indicadas. Los parámetros c_1 y c_2 son encontrados trazando el logaritmo de la viscosidad elongacional transitoria contra el logaritmo de la deformación de Hencky y realizando un ajuste lineal de estos datos aplicando el procedimiento de mínimos cuadrados. El parámetro c_1 se calcula a partir de la interceptación del ajuste lineal de los datos $\lg(\eta_E^+)$ versus $\lg(\varepsilon)$ a partir de

$$c_1 = 10^{\text{Interceptación}}$$

y c_2 es el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) a la velocidades de deformación particular.

Este procedimiento es realizado para la totalidad de las cinco velocidades de deformación y por lo tanto, se determinan SHI@0.1s⁻¹, SHI@0.3s⁻¹, SHI@1.0s⁻¹, SHI@3.0s⁻¹, SHI@10s⁻¹, ver Figura 1.

ES 2 313 510 T3

| $d\epsilon/dt$ | $\log(d\epsilon/dt)$ | Propiedad | Ramificado Y y H | Multi-ramificado | Ramificado de cadena corta | lineal |
|----------------|----------------------|-------------------------|---------------------|------------------|----------------------------------|--------|
| | | | A | B | C | D |
| 0,1 | -1,0 | SHI@0.1 s ⁻¹ | 2,05 | - | 0,03 | 0,03 |
| 0,3 | -0,5 | SHI@0.3 s ⁻¹ | - | 1,36 | 0,08 | 0,03 |
| 1 | 0,0 | SHI@1.0 s ⁻¹ | 2,19 | 1,65 | 0,12 | 0,11 |
| 3 | 0,5 | SHI@3.0 s ⁻¹ | - | 1,82 | 0,18 | 0,01 |
| 10 | 1,0 | SHI@10 s ⁻¹ | 2,14 | 2,06 | - | - |

A partir del comportamiento de endurecimiento por deformación medido mediante los valores de SHI@1s⁻¹ puede distinguirse ya claramente entre dos grupos de polímeros: los lineales y ramificados de cadena corta tienen un SHI@1s⁻¹ considerablemente menor a 0,30. Por el contrario, los ramificados Y y H así como los materiales hiper-ramificados tienen un SHI@1s⁻¹ considerable mayor que 0,30.

Al comparar los índices de endurecimiento por deformación a esas cinco velocidades de deformación $\dot{\epsilon}_H$ de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 y 10s⁻¹, la pendiente de SHI como función del logaritmo de $\dot{\epsilon}_H$, $\lg(\dot{\epsilon}_H)$ es una medida característica para la multi-ramificación. Por lo tanto, un índice de multi-ramificación (MBI) se calcula a partir de la pendiente de una curva de ajuste lineal de SHI versus $\lg(\dot{\epsilon}_H)$:

$$SHI(\dot{\epsilon}_H) = c3 + MBI*\lg(\dot{\epsilon}_H)$$

Los parámetros c3 y MBI se encuentran trazando el SHI contra el logaritmo de la velocidad de deformación de Hencky $\lg(\dot{\epsilon}_H)$ y realizando un ajuste lineal de estos datos aplicando el procedimiento de mínimos cuadrados. Por favor, consultar la Figura 2.

| Propiedad | Ramificado Y y H | Multi-ramificado | Ramificado de cadena corta | Lineal |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------------------|--------|
| | A | B | C | D |
| MBI | 0,04 | 0,45 | 0,10 | 0,01 |

El índice de multi-ramificación MBI permite ahora distinguir entre polímeros ramificados Y y H, que muestran un MBI menor que 0,05 y los polímeros hiper-ramificados que muestran un MBI mayor que 0,15. Además, permite distinguir entre los polímeros ramificados de cadena corta con MBI mayor que 0,10 y los materiales lineales que tienen un MBI menor que 0,10.

Combinando ambos, el coeficiente de endurecimiento por deformación y el índice de multi-ramificación, la arquitectura de la cadena puede ser analizada tal como se indica en la Tabla 3.

TABLA 3

Coficiente de endurecimiento por deformación (SHI) e índice de Multi-ramificación (MBI) para varias arquitecturas de cadena

| Propiedad | Ramificado Y y H | Multi-ramificado | Ramificado de cadena corta | Lineal |
|------------------------|---------------------|------------------|-------------------------------|--------|
| SHI@1.0s ⁻¹ | >0,30 | >0,30 | ≤0,30 | ≤0,30 |
| MBI | ≤0,10 | >0,10 | >0,10 | ≤0,10 |

ES 2 313 510 T3

C. Análisis elemental

El análisis elemental descrito más adelante es usado para determinar el contenido de residuos elementales que se originan principalmente en el catalizador, especialmente los residuos de Al, B y Si en el polímero. Dichos residuos de Al, B y Si pueden estar en cualquier forma, por ejemplo, forma iónica o elemental, que puede ser recuperada y detectada del polipropileno usando el procedimiento ICP descrito más adelante. El procedimiento puede ser usado también para determinar el contenido de Ti del polímero. Se entiende que pueden usarse también otros procedimientos conocidos que resultarían en resultados similares.

Espectrometría ICP (Emisión con plasma acoplado inductivamente)

Instrumento ICP: El instrumento para la determinación del contenido de Al, B y Si es el ICP Optima 2000 DV, PSN 620785 (suministrador Perkin Elmer Instruments, Bélgica) con el software del instrumento.

Los límites de detección son 0,10 ppm (Al), 0,10 ppm (B) y 0,10 ppm (Si).

La muestra de polímero fue primeramente convertida en cenizas en una manera conocida, a continuación fue disuelta en un solvente ácido apropiado. Las diluciones de los estándares para la curva de calibración se disuelven en el mismo solvente que la muestra y las concentraciones son seleccionadas de manera que la concentración de la muestra esté dentro de la curva de calibración estándar.

ppm: significa partes por millón en peso.

Contenido de ceniza: el contenido de ceniza es medido según el estándar ISO 3451-1 (1997).

Contenido calculado de ceniza, Al, Si y B

La ceniza y los elementos listados anteriormente, Al y/o Si y/o B pueden ser calculados también a partir de un polipropileno en base a la actividad de polimerización del catalizador tal como se ejemplifica en los ejemplos. Estos valores proporcionarían el límite superior de la presencia de dichos residuos originados en el catalizador.

De esta manera el residuo estimado del catalizador se basa en la productividad de la polimerización y en la composición del catalizador, los residuos del catalizador en el polímero pueden estimarse según:

$$\text{Residuos totales del catalizador [ppm]} = 1 / \text{Productividad}[\text{Kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{catalizador}}] \times 100$$

$$\text{Residuos de Al [ppm]} = W_{\text{Al catalizador}}[\%] \times \text{residuos totales del catalizador [ppm]} / 100$$

$$\text{Residuos de Zr [ppm]} = W_{\text{Zr catalizador}}[\%] \times \text{residuos totales del catalizador [ppm]} / 100$$

(cálculos similares se aplican también para los residuos de B, Cl y Si).

Contenido de residuos de clorina: El contenido de residuos Cl es medido a partir de las muestras en la manera conocida usando espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). El instrumento era un X-ray fluorescence Philips PW2400, PSN 620487, (suministrador: Philips, Bélgica) software X47. El límite de detección para Cl es de 1 ppm.

D. Procedimientos de medición adicionales

Distribución de tamaños de partícula: La distribución de los tamaños de partícula es medida por medio de un dispositivo Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

RMN

Mediciones de espectroscopia RMN

El espectro ^{13}C -RMN de los polipropilenos es registrado en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 p/p). Para el análisis de pentadas la asignación se realiza según los procedimientos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, *et al*, Polymer 35 339 (1994).

La medición RMN fue usada para determinar la concentración de pentadas mmmm en una manera bien conocida en la técnica.

ES 2 313 510 T3

El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (MWD) son determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. El triclorobenceno es usado como solvente (ISO 16014).

Los solubles de xileno (XS , % en peso): Análisis según el procedimiento conocido: 2,0 g de polímero son disueltos en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30±2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se deja asentar durante 30 minutos a 25±0,5°C. La solución es filtrada y evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo es secado en vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times V_0) / (m_0 \times V_1),$$

donde

m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_1 = peso del residuo (g)

V_0 = volumen inicial (ml)

V_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

Temperatura de fusión T_m , temperatura de cristalización T_c y grado de cristalinidad: medidos con Mettler TA820 calorimetría de barrido diferencial (DSC) sobre muestras de 5-10 mg. Las curvas de cristalización y fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización fueron tomadas como los picos de las endotermas y exotermas.

También se midieron las entalpías de fusión y cristalización (H_m y H_c) mediante el procedimiento DSC según ISO 11357-3.

Técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST): La cristalización isotérmica para el análisis SIST fue realizada en un Mettler TA820 DSC en muestras de 3±0,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200°C y 105°C.

- (i) Las muestras fueron fundidas a 225°C durante 5 minutos,
- (ii) a continuación fueron enfriadas con 80°C/min a 145°C
- (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145°C,
- (iv) a continuación fueron enfriadas con 80°C/min a 135°C
- (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135°C,
- (vi) a continuación se enfriaron con 80°C/min a 125°C
- (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125°C,
- (viii) a continuación se enfriaron con 80°C/min a 115°C
- (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115°C,
- (x) a continuación se enfriaron con 80°C/min a 105°C
- (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105°C.

Después de la última etapa la muestra fue enfriada a temperatura ambiente y la curva de fusión fue obtenida calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Todas las medidas fueron realizadas en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión es registrada como una función de la temperatura y es evaluada mediante la medición de la entalpía de fusión de las fracciones que se funden en los intervalos de temperatura tal como se indica en la Tabla 4.

La curva de fusión del material cristalizado de esta manera puede ser usada para calcular la distribución de grosores de lámina según la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1).

ES 2 313 510 T3

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

donde $T_0 = 457\text{K}$, $\Delta H_0 = 184 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\sigma = 0,049,6 \text{ J/m}^2$ y L es el grosor de lámina.

*MFR*₂: medido según la ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

El contenido de comonómeros es medido con una espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C RMN. Cuando se mide el contenido de polipropileno, una fina película de la muestra (grosor aproximado de 250 μm) fue preparada mediante prensado en caliente. El área del pico de absorción de -CH₂- (800-650 cm⁻¹) fue medida con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El procedimiento fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos mediante ¹³C-RMN.

Dureza TD (Dirección transversal) de película, dureza MD (dirección de máquina) de película, elongación en la rotura TD y elongación en la rotura MD: estas son determinadas según ISO527-3 (velocidad de cruceta: 1 mm/min)

Bruma y transparencia: son determinadas según ASTM D1003-92 (bruma).

Viscosidad intrínseca: es medida según DIN ISO 1628/1, Octubre 1999 (en Decalin a 135°C).

Porosidad: es medida según DIN 66135.

Área superficial: es medida según ISO 9277.

3. Ejemplos

Ejemplo inventivo 1 (I 1)

Preparación del catalizador

El catalizador fue preparado tal como se describe en el ejemplo 5 de WO 03/051934, con las relaciones entre Al y Zr proporcionadas en dicho ejemplo (Al/Zr = 250).

Características del catalizador

El contenido de Al y Zr fue analizado por medio del procedimiento indicado anteriormente a 36,27% en peso de Al y 0,42% en peso de Zr. El diámetro medio de partícula (analizado por medio de un dispositivo Coulter counter) es 20 μm y la distribución de tamaños de partícula se muestra en la Figura 3.

Polimerización

Un reactor de acero inoxidable de 5 litros fue usado para las polimerizaciones de propileno. 1.100 g de propileno líquido (grado de polimerización Borealis) fueron suministrados al reactor. 0,2 ml de trietilaluminio (100%, obtenido en Crompton) fueron suministrados como depurador y 15 mmol de hidrógeno (calidad 6,0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena. La temperatura del reactor se fijó a 30°C. 29,1 mg de catalizador fueron introducidos al reactor con sobrepresión de nitrógeno. El reactor fue calentado hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 14 minutos. La polimerización fue continuada durante 50 minutos a 70°C, a continuación el propileno fue extraído, se suministraron 5 mmol de hidrógeno y la presión del reactor se incrementó a 20 bar suministrando propileno (gaseoso). La polimerización continuó en la fase gaseosa durante 144 minutos, a continuación el reactor fue vaciado, el polímero fue secado y pesado.

La producción de polímero pesaba 901 g, lo que igual una productividad de 31 kg_{pp}/g_{catalizador}. Se añadieron 1.000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF)(Ciba) al polvo. El polvo fue compuesto por fusión con un amasador de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

Ejemplo inventivo 2 (I 2)

Se usó un catalizador como el usado en I 1.

Un reactor de acero inoxidable de 5 litros fue usado para las polimerizaciones de propileno. 1.100 g de propileno líquido (grado de polimerización Borealis) fueron suministrados al reactor. 0,5 ml de trietilaluminio (100%, obtenido

ES 2 313 510 T3

en Crompton) fueron suministrados como depurador y 50 mmol de hidrógeno (calidad 6,0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena. La temperatura del reactor se fijó a 30°C. 19,9 mg de catalizador fueron introducidos al reactor con sobrepresión de nitrógeno. El reactor fue calentado hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 14 minutos. La polimerización fue continuada durante 40 minutos a 70°C, a continuación el propileno fue extraído, la presión del reactor se incrementó a 20 bar suministrando propileno (gaseoso). La polimerización continuó en la fase gaseosa durante 273 minutos, a continuación el reactor fue vaciado, el polímero fue secado y pesado.

La producción de polímero pesaba 871 g, lo que iguala una productividad de 44 kg_{pp}/g_{catalizador}. Se añadieron 1.000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF)(Ciba) al polvo. El polvo fue compuesto por fusión con un amasador de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

Ejemplo inventivo 3 (I 3)

50% en peso de I3a fueron mezclados con 50% en peso de I3b antes de la composición y peletización para obtener un polipropileno bimodal a partir de la mezcla fundida con un amasador de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220.230°C.

Procedimiento de polimerización I 3a

Se usó el mismo catalizador que en el ejemplo I 1.

Un reactor de acero inoxidable de 20 litros fue usado para la polimerización de propileno. 1.000 g de propileno líquido (grado de polimerización Borealis) fueron suministrados al reactor. 0,4 ml de trietilaluminio (100% (obtenido en Crompton), añadidos como una solución 1 molar en hexano) fueron suministrados como depurador y 60 mmol de hidrógeno (calidad 6,0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de derrame (250 resp. 500 g). La temperatura del reactor se fijó a 13°C. 73,4 mg de catalizador fueron introducidos al reactor con 250 g de propileno líquido. El catalizador fue prepolimerizado durante 10 minutos. A continuación el reactor fue calentado a 70°C en un periodo de aproximadamente 15 minutos añadiendo 2.470 g adicionales de propileno. La polimerización se continuó durante 30 minutos a 70°C. Después el propileno fue extraído y el polímero fue secado y pesado.

La producción de polímero pesaba 1.185 g, lo que iguala una productividad de 16,14 kg_{pp}/g_{catalizador}. Se añadieron 1.000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF)(Ciba) al polvo.

Procedimiento de polimerización I 3b

Se usó el mismo catalizador que en el ejemplo I 1.

Un reactor de acero inoxidable de 20 litros fue usado para la polimerización de propileno. 1.000 g de propileno líquido (grado de polimerización Borealis) fueron suministrados al reactor. 0,4 ml de trietilaluminio (100% (obtenido en Crompton), añadidos como una solución 1 molar en hexano) fueron suministrados como depurador y 60 mmol de hidrógeno (calidad 6,0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de derrame (250 resp. 500 g). La temperatura del reactor se fijó a 14°C. 70,9 mg de catalizador, en contacto con un 1,8 ml de aceite mineral blanco (PRIMOL 352 D/Esso) durante 15 min. fueron introducidos al reactor con 250 g de propileno líquido. El catalizador fue prepolimerizado durante 10 minutos. A continuación el reactor fue calentado a 70°C en un periodo de aproximadamente 17 minutos añadiendo 2.470 g adicionales de propileno y 413 mmol H₂. La polimerización se continuó durante 30 minutos a 70°C. Después el propileno fue extraído y el polímero fue secado y pesado.

La producción de polímero pesaba 1.334 g, lo que iguala una productividad de 18,82 kg_{pp}/g_{catalizador}. Se añadieron 1.000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF)(Ciba) al polvo.

Ejemplo comparativo 1 (C 1)

Un catalizador de metalloceno soportado por sílice (I) fue preparado según WO 01/48034 (Ejemplo 27). La porosidad del soporte era de 1,6 ml/g. Se usó un metalloceno asimétrico dimetilsilil[(2-metil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)]dicloruro de circonio.

Un reactor de acero inoxidable de 20 litros fue usado para la homopolimerización de propileno. 4.470 g de propileno líquido (grado de polimerización Borealis) fueron suministrados al reactor. 0,4 ml de trietilaluminio (100% (obtenido en Crompton), añadidos como una solución 1 molar en hexano) fueron suministrados como depurador y 4 mmol de hidrógeno (calidad 6,0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de derrame (250 g). La temperatura del reactor se fijó a 30°C y el reactor fue presurizado con N₂ a 25 bar. 214 mg de catalizador fueron introducidos al reactor mediante N₂ (incrementando la presión aproximadamente 0,9 bar en el reactor). Después el control de la temperatura del reactor fue fijado a 70°C. La polimerización se continuó durante 30 minutos a 70°C. A continuación los monómeros fueron extraídos y el polímero fue secado y pesado.

ES 2 313 510 T3

La producción de polímero pesaba 656 g, igualando una productividad de 3 kg_{pp}/g_{catalizador}. Se añadieron 1.000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF)(Ciba) al polvo. El polvo fue compuesto por fusión con un amasador de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

5 Ejemplo comparativo 2 (C 2)

Se usó un polipropileno homopolímero comercial de Borealis.

10 Ejemplo comparativo 3 (C 3)

Se usó un polipropileno homopolímero comercial de Borealis.

15 En las Tablas 1, 2 y 3, se resumen las propiedades de las muestras C1-C3 y 11-13. Además, la Tabla 1 proporciona una evaluación de las propiedades de procesamiento, dureza y resistencia al calor.

TABLA 1

Propiedades del polipropileno según la invención y ejemplos comparativos

| Muestra | Tipo | SHI | XS (% en peso) | Procesamiento | Dureza | Resis. al calor |
|----------------|--|------|----------------------|---------------|--------|--------------------|
| C ₁ | Homo-PP, unimodal, preparado con catali- zador de sitio único en soporte de sílice | n/a | X | - | n/a | + |
| C ₂ | Homo-PP, preparado con catalizador Zie- glerNatta | 0 | 3,26 | ~ | + | + |
| C ₃ | Homo-PP, preparado con catalizador Zie- glerNatta | n/a | 1,39 | ~ | + | + |
| I1 | Homo-PP, preparado con catalizador de sitio único en soporte sin sílice con baja porosi- dad | 0,15 | 0,85 | + | + | + |
| I2 | Homo-PP, preparado con catalizador de sitio único en soporte sin sílice con baja porosi- dad | n/a | 0,66 | + | n/a | + |

65

Homo-PP, preparado
con catalizador de sitio

| | | | | | | | |
|---|-----------|--|------|------|---|---|---|
| 5 | I3 | único en soporte sin sílice con baja porosi- dad | 0,27 | 0,61 | + | + | + |
|---|-----------|--|------|------|---|---|---|

10

TABLA 2

15

Propiedades del polipropileno según la invención y ejemplos comparativos

| Muestra | SHI@1,0 s ⁻¹ | MBI | g' | Al[ppm] | B[ppm] |
|----------------------|-------------------------|------|-----|---------|--------|
| C₁ | 0 | <0,1 | 1 | 79 | 0 |
| C₂ | 0 | <0,1 | 1 | n/a | 0 |
| C₃ | 0 | <0,1 | 1 | 1-2 | 0 |
| I1 | 0,15 | 0,20 | 0,9 | 11 | 0 |
| I2 | n/a | n/a | 0,8 | 14 | 0 |
| I3 | 0,27 | 0,27 | 0,9 | 24 | 0 |

30

TABLA 3

35

Datos materiales

| Unidad | Tm ¹ °C | Tc ² °C | Hm ³ J/g | Hc ⁴ J/g | XS % en peso | Mw Kg/mol | Mn Kg/mol | MWD - | IV ml/g |
|------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------|--------------|----------|------------|
| C 1 | 156,1 | 107,2 | 95,7 | 90,7 | X | 443 | 163 | 2,7 | 265 |
| C 2 | 162,6 | 110,7 | 103,6 | 97,6 | 3,26 | 506 | 110 | 4,6 | 306 |
| C 3 | 163,2 | 112,6 | 107,1 | 104 | 1,39 | 628 | 73 | 8,6 | 366 |
| I 1 | 150,6 | 111,9 | 99,5 | 74,6 | 0,85 | 453 | 162 | 2,8 | 246 |
| I 2 | 150,8 | 111,2 | 100,1 | 92,8 | 0,66 | 405 | 76 | 5,3 | 207 |
| I 3 | 153,2 | 112,7 | 105,7 | 97,4 | 0,61 | 453 | 77 | 5,9 | 240 |

55

¹Tm: Temperatura de fusión

²Tc: Temperatura de cristalización

³Hm: Entalpía de fusión

60

⁴Hc: Entalpía de cristalización

En la Tabla 4, el comportamiento de cristalización de las muestras C3, I1 e I2 es determinado por medio de una técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

65

ES 2 313 510 T3

TABLA 4

Resultados de la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST)

| ID de pico | Intervalo [°C] | I1 H _m [J/g] | I2 H _m [J/g] | C 3 H _m [J/g] |
|------------|----------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1 | <110 | 6,0 | 4,3 | 0,6 |
| 2 | 110-120 | 3,8 | 3,1 | 1,0 |
| 3 | 120-130 | 4,8 | 5,9 | 2,0 |
| 4 | 130-140 | 11,4 | 13,3 | 3,9 |
| 5 | 140-150 | 27,5 | 38,2 | 10,6 |
| 6 | 150-160 | 29,2 | 42,3 | 25,4 |
| 7 | 160-170 | 16,9 | 10,9 | 50,7 |
| 8 | >170 | 0,1 | 0,0 | 37,5 |

H_m = entalpía de fusión

Una película orientada biaxialmente es preparada como se indica a continuación:

En el dispositivo Bruckner Karo IV de estiramiento biaxial, las muestras de película son sujetadas con mordazas y son extendidas, en dirección longitudinal y transversal, a una velocidad de estiramiento constante. La longitud de la muestra se incrementa durante el estiramiento en la dirección longitudinal y la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se calcula a partir de la relación entre la longitud actual y la longitud original de la muestra. Subsiguientemente, la muestra es estirada en la dirección transversal donde la anchura de la muestra va incrementándose. Por lo tanto, la relación de estiramiento se calcula a partir de la anchura actual de la muestra sobre la anchura original de la muestra.

En la Tabla 5, se resumen las propiedades de estiramiento de las muestras I1-13 y C1-C3.

TABLA 5

Propiedades de estiramiento

| Unidad | Estiramiento T °C | Tensión MD4 ¹ MPa | Tensión TD4 ² MPa | Tensión MD5 ³ MPa | Tensión TD5 ⁴ MPa |
|----------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| C ₁ | 152 | rotura | rotura | rotura | Rotura |
| C ₂ | 158 | 3,44 | 2,94 | 4,94 | 3,92 |
| C ₃ | 158 | 4,27 | 3,43 | 5,31 | 4,20 |
| I1 | 147 | 3,59 | 3,02 | n/a | n/a |
| I2 | 147 | 2,69 | 2,53 | 3,51 | 3,40 |
| I3 | 150 | 2,74 | 2,89 | 3,09 | 3,55 |

¹ Tensión MD4: Tensión de tracción en la dirección de máquina a una relación de empuje de 4

² Tensión TD4: Tensión de tracción en la dirección transversal a una relación de empuje de 4

³ Tensión MD5: Tensión de tracción en la dirección de máquina a una relación de empuje de 5

⁴ Tensión TD5: Tensión de tracción en la dirección transversal a una relación de empuje de 5

ES 2 313 510 T3

En la Tabla 6, se resumen las propiedades de las películas de polipropileno orientadas biaxialmente preparadas a partir de las muestras I1-I3 y C1-C3.

TABLA 6

Propiedades de las películas PP orientadas biaxialmente

| Unidad | Módulo tracción | Fuerza tracción | Tensión de trac- ción a fuerza | Trabajo a fuerza | Tensión de trac- ción en rotura | Tensión de trac- ción en rotura | Trabajo en rotu- ra |
|----------------------|--------------------|--------------------|---|---------------------|--|--|---------------------------|
| | MPa | MPa | % | J | MPa | % | J |
| C₁ | 2118 | 84 | 140 | 8,2 | 82 | 142 | 8,3 |
| C₂ | 2953 | 188 | 49 | 3,7 | 187 | 51 | 3,9 |
| C₃ | 3003 | 192 | 52 | 4,0 | 192 | 52 | 4,0 |
| I1 | 2550 | 146 | 79 | 3,9 | 142 | 80 | 3,9 |
| I2 | 2020 | 115 | 59 | 2,5 | 107 | 62 | 2,6 |
| I3 | 2523 | n/a | n/a | n/a | n/a | 82 | n/a |

Referencias citadas en la descripción

La lista de referencias citadas por el solicitante se proporciona solamente para conveniencia del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.

Documentos de patente citadas en la descripción

- WO 0148034 A [0061][0071][0166]
- WO 03051934 A [0062][0070][0072][0152]
- WO 9428034 A [0074]
- EP 0887379 A [0081][0082]
- WO 9212182 A [0081][0082][0083]
- WO 9722633A [0082]
- EP 879830 A [0115]

Documentos (no patentes) citados en la descripción

- B.H. ZIMM; W.H. STOCKMEYER. *J. Chem. Phys.*, 1949, vol. 17, 1301 [0015]
- R. CHUJO; T. ASAKURA. *Polymer*, 1988, vol. 29, 138-43 [0099]
- CHUJO R *et al.* *Polymer*, 1994, vol. 35, 339 [0099][0136]
- T. HAYASHI; Y. INOUE; R. CHÜJÖ; T. ASAKURA. *Polymer*, 1988, vol. 29, 138-43 [0136]

ES 2 313 510 T3

REIVINDICACIONES

1. Polipropileno que tiene

- 5 a) solubles de xileno (XS) de al menos 0,5% en peso y
- b) un coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de al menos 0,15 medido mediante una velocidad de deformación $d\varepsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 180°C , en el que el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento de la tensión de tracción ($\lg(\eta_E^+)$) como una función del logaritmo en base 10 de la deformación de Hencky ($\lg(\varepsilon)$) en el intervalo de deformaciones de Hencky entre 1 y 3.

15 2. Polipropileno según la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene solubles de xileno (XS) en el intervalo de 0,5 a 1,5% en peso.

3. Polipropileno según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el polipropileno tiene un coeficiente de endurecimiento por deformación ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) según se ha definido en la reivindicación 1 en el intervalo de 0,15 a 0,30.

20 4. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene un punto de fusión T_m de al menos 148°C .

5. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene un índice de multi-ramificación (MBI) de al menos 0,10, en el que el índice de multi-ramificación (MBI) se define como la pendiente del coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) como función del logaritmo en base 10 de la velocidad de deformación de Hencky ($\lg(d\varepsilon/dt)$), donde

- a) $d\varepsilon/dt$ es la velocidad de deformación,
- 30 b) ε es la deformación de Hencky y
- c) el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se mide a una temperatura de 180°C , en el que el coeficiente de endurecimiento por deformación (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento de la tensión de tracción ($\lg(\eta_E^+)$) como función del logaritmo en base 10 de la deformación de Hencky ($\lg(\varepsilon)$) en el intervalo de deformaciones de Hencky entre 1 y 3.

35 6. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene un índice de ramificación g' inferior a 1,00.

40 7. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno es multimodal.

8. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polipropileno es unimodal.

45 9. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene una distribución de pesos moleculares (MWD) medida según ISO 16014 de no más de 8,00.

10. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene un índice de fluidez MFR_2 medida según ISO 1133 de hasta $10\text{ g}/10\text{ min}$.

50 11. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene una concentración de pentadas mmmm superior al 91% determinada mediante espectroscopia-NMR.

12. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno es un homopolímero propileno.

55 13. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno ha sido producido en presencia de un sistema catalizador que comprende catalizador, en el que el sistema catalizador tiene una porosidad medida según DIN 66135 inferior a $1,40\text{ ml/g}$.

60 14. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno ha sido producido en presencia de un catalizador simétrico.

15. Polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno ha sido producido según un procedimiento tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 33.

65 16. Procedimiento para la preparación de un polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores usando un sistema catalizador de baja porosidad, comprendiendo el sistema catalizador un catalizador simétrico, en el que el sistema catalizador tiene una porosidad medida según DIN 66135 inferior a $1,40\text{ ml/g}$.

ES 2 313 510 T3

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el sistema catalizador es un sistema sin soporte de sílice.

18. Procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, en el que el sistema catalizador tiene una porosidad inferior al límite de detección de DIN 66135.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el sistema catalizador tiene un área superficial inferior a 25 m²/g, medido según ISO 9277.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el catalizador simétrico es un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



donde

M es Zr, Hf o Ti,

X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando-σ

R es un grupo puente que une los dos ligandos Cp

Cp es un ligando orgánico seleccionado de entre el grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la salvedad de que ambos ligandos Cp son seleccionados de entre los grupos expuestos anteriormente y ambos ligandos Cp son químicamente el mismo, es decir, son idénticos.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que M es Zr.

22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21, en el que ambos ligandos Cp son seleccionados de entre el grupo que comprende anillo ciclopentadienilo sustituido, anillo indenilo sustituido, anillo tetrahydroindenilo sustituido y anillo fluorenilo sustituido y en el que los ligandos Cp son químicamente el mismo así como los sustituyentes unidos a los anillos.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en el que los sustituyentes unidos al anillo se seleccionan de entre el grupo que comprende fracción C₁-C₆-alquilo, fracción anillo aromático y fracción anillo heteroaromático.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que la fracción "R" tiene la fórmula (II)



donde

Y es C, Si o Ge y

R' es C₁ a C₂₀ alquilo, C₆-C₁₂ arilo o C₇-C₁₂ arilalquilo o trimetilsililo.

25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que Y es Si.

26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, en el que "R" es seleccionado de entre el grupo que comprende -Si(C₁-C₆ alquilo)₂-, -Si(fenilo)₂- y -Si(C₁-C₆ alquilo)(fenilo)-.

27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el catalizador simétrico es dimetilsilil(2-metil-4-fenil-indenil)₂ dicloruro de circonio.

28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 27, en el que la temperatura del procedimiento es superior a 60°C.

29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 28, en el que el procedimiento es un procedimiento multietapa.

30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la polimerización es realizada en al menos dos reactores en configuración serie.

ES 2 313 510 T3

31. Procedimiento según las reivindicaciones 29 ó 30, en el que la polimerización es realizada en al menos un reactor de polimerización en masa y en al menos un reactor de fase gaseosa.

5 32. Procedimiento según la reivindicación 31, en el que el reactor de polimerización en masa es operado a una temperatura de 40°C a 110°C y una presión de 20 bar a 80 bar.

33. Procedimiento según las reivindicaciones 31 ó 32, en el que el reactor de fase gaseosa es operado a una temperatura de 50°C a 130°C y a una presión de 5 bar a 50 bar.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

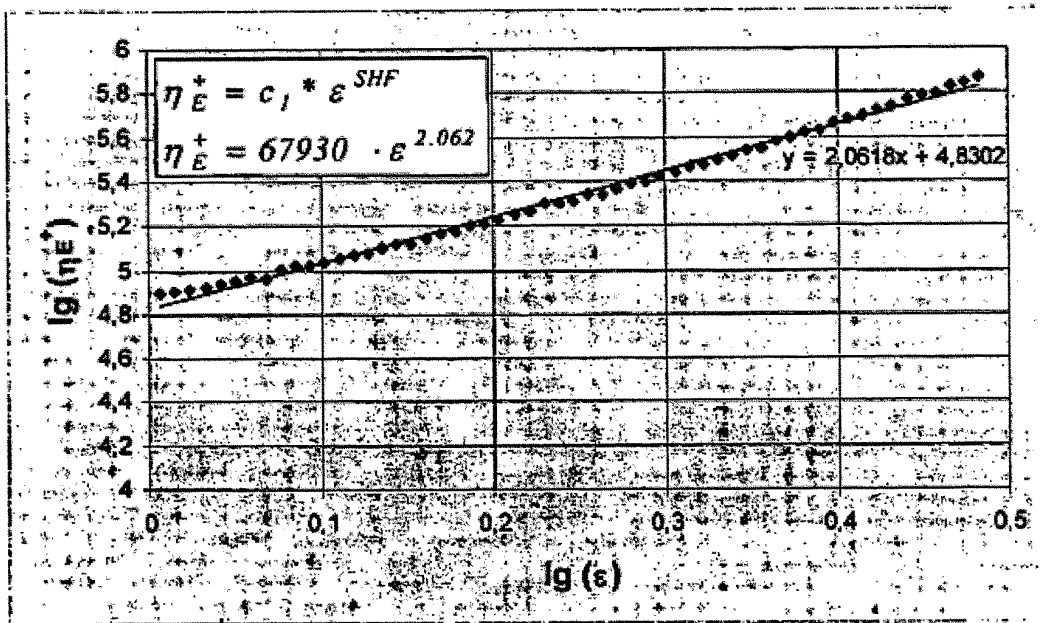


Figura 1. Determinación del SHI de "A" a una velocidad de deformación de $0,1 \text{ s}^{-1}$ (SHI@ $0,1\text{s}^{-1}$)

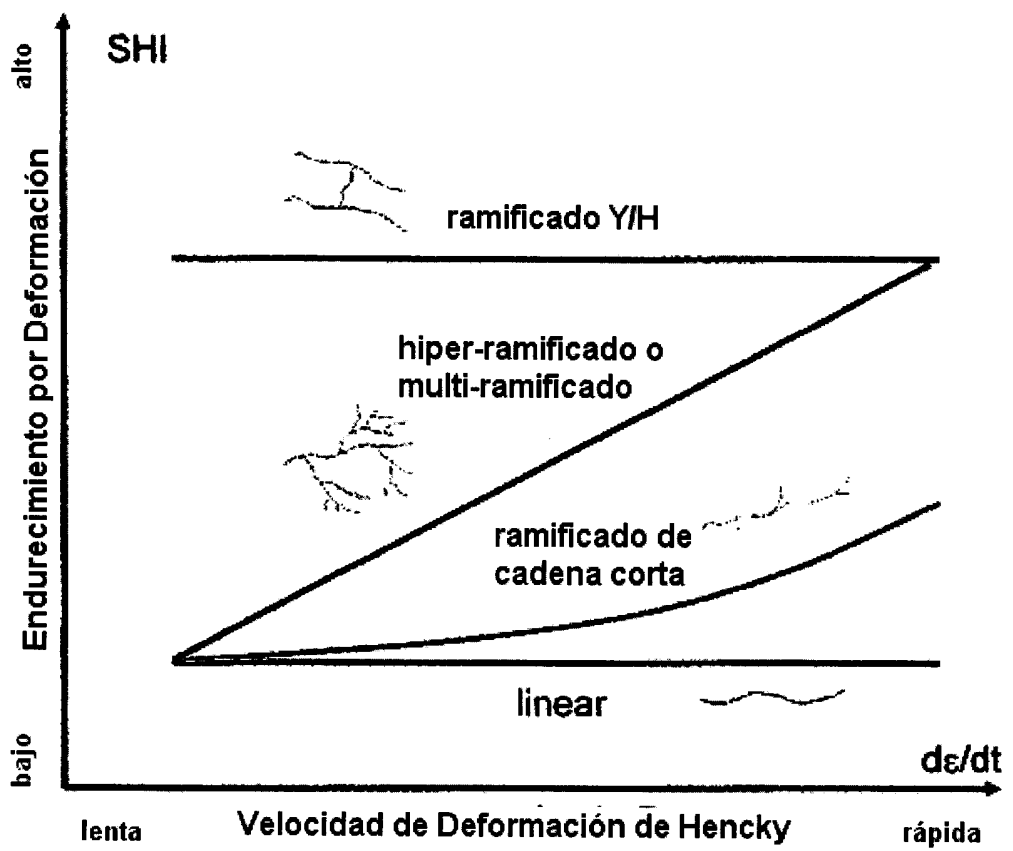


Figura 2

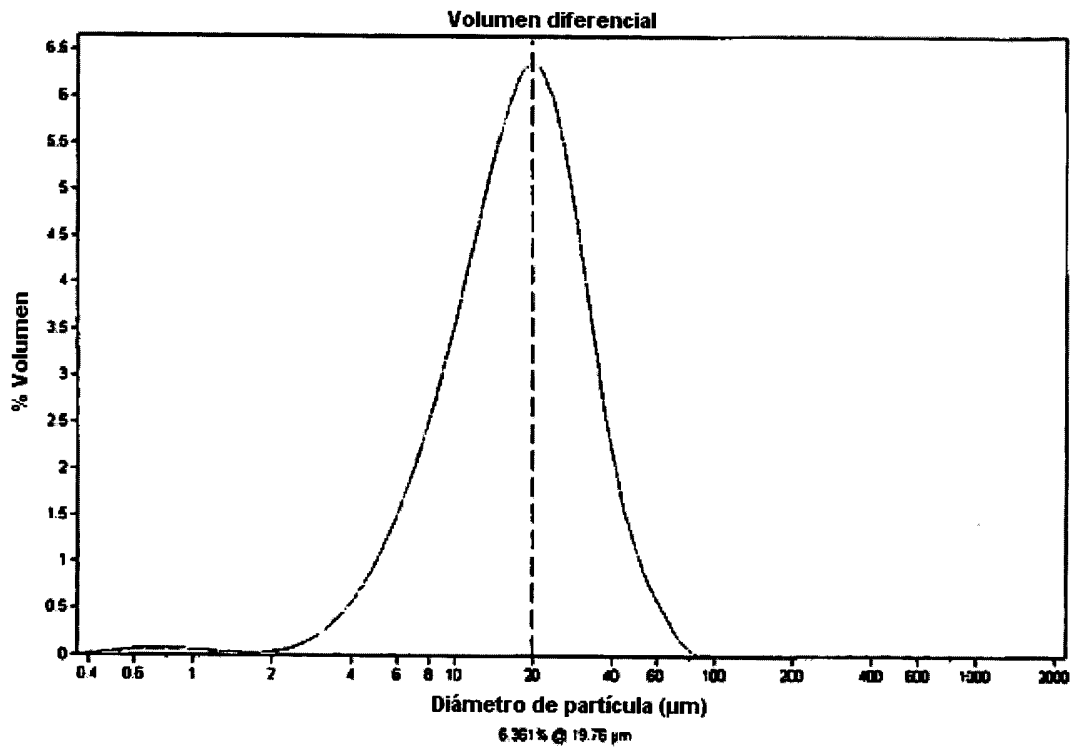


Figura 3: Distribución de tamaños de partícula del catalizador por medio de un contador Coulter