



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 016**

51 Int. Cl.:
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04755478 .7**
96 Fecha de presentación : **18.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1639023**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Sistema catalizador de polimerización que usa di-sec-butildimetoxisilano para la preparación de poli-propileno.**

30 Prioridad: **27.06.2003 US 483215 P**
01.12.2003 US 724925

73 Titular/es: **TOTAL Petrochemicals Research Feluy**
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2011

72 Inventor/es: **Thorman, Joseph**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 016 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema catalizador de polimerización que usa di-sec-butildimetoxisilano para la preparación de polipropileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a sistemas catalizadores de polimerización y a procedimientos para la preparación de polipropileno, y, más particularmente, se refiere a sistemas catalizadores de polimerización y procedimientos de polimerización controlada para la preparación de polipropileno, que proporcionan una mejora en las propiedades físicas.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros de olefina termoplástica, tales como polipropileno, polietileno lineal y copolímeros de olefina, se forman en reacciones de polimerización en las que un monómero es introducido en un reactor con un catalizador apropiado para producir el copolímero u homopolímero de olefina. El polímero es retirado del reactor catalizador y puede ser sometido a etapas de procesamiento apropiadas y, a continuación, puede ser extruido como una masa termoplástica a través de un extrusor y un mecanismo dado para producir el polímero como un material crudo en forma particulada, normalmente, como pelets o gránulos. Las partículas de polímero son finalmente calentadas y procesadas en la
15 formación de los productos finales deseados.

Los procedimientos de fabricación de polipropileno implican, típicamente, la polimerización de monómero de propileno con un catalizador organometálico del tipo Ziegler-Natta. El catalizador de tipo Ziegler-Natta polimeriza el monómero de polipropileno para producir, predominantemente, polipropileno cristalino sólido. El polipropileno es producido, más frecuentemente, como un polímero estereoespecífico. Muchas propiedades de producto deseables, tales como
20 resistencia y durabilidad, dependen de la cristalinidad del polipropileno, que, a su vez, depende de la disposición estereoespecífica de los grupos metilo en el esqueleto del polímero.

Los polímeros estereoespecíficos son polímeros que tienen una disposición definida de las moléculas en el espacio. Tanto los polímeros de propileno isotácticos como los sindiotácticos, son, por ejemplo, estereoespecíficos. La estructura isotáctica se describe, típicamente, como una estructura que tiene los grupos metilo fijados a los átomos de carbonos terciarios de unidades monoméricas sucesivas en el mismo lado de un plano hipotético a lo largo de la
25 cadena principal del polímero, por ejemplo, los grupos metilo están todos por encima o todos por debajo del plano.

Esta estructura proporciona una molécula polimérica altamente cristalina. Usando la fórmula de proyección de Fisher, la secuencia estereoquímica del polipropileno isotáctico puede mostrarse como se indica a continuación.



Otra manera de describir la estructura es mediante el uso de espectroscopia NMR. La nomenclatura NMR de Bovey para un pentada isotáctica es mmmm, representando cada "m" una díada "meso" o grupos metilo sucesivos en el mismo lado en el plano. Tal como se conoce en la técnica, cualquier desviación o inversión en la estructura de la
35 cadena reduce el grado de isotacticidad y cristalinidad del polímero.

Esta cristalinidad distingue los polímeros isotácticos de un polímero amorfo o atáctico, que es más soluble en un solvente aromático, tal como xileno. Un polímero atáctico no exhibe un orden regular o configuraciones de unidades repetitivas en la cadena polimérica y forma esencialmente un producto ceroso. Es decir, los grupos metilo en un polipropileno atáctico están posicionados aleatoriamente. Aunque es posible que un catalizador produzca tanto fracciones amorfas como cristalinas, es generalmente deseable que un catalizador produzca predominantemente
40 polímero cristalino con muy poco polímero atáctico amorfo.

Los sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica. Típicamente, estos sistemas incluyen un catalizador de polimerización de tipo Ziegler-Natta; un co-catalizador, normalmente un compuesto de organoaluminio; y un compuesto donante de electrones externo o agente de control de selectividad, normalmente
45 un compuesto de organosilicio. Hay un número de publicaciones relacionadas con catalizadores y sistemas catalizadores diseñados principalmente para la polimerización de propileno y etileno.

Los catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de poliolefinas isotácticas son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores Ziegler-Natta son complejos estereoespecíficos derivados de un haluro de un metal de transición, tal como titanio, cromo o vanadio con un hidruro de metal y/o alquilo de metal, típicamente, un compuesto de organoaluminio como un co-catalizador. El catalizador está comprendido, normalmente, por haluro de titanio soportado
50 sobre un compuesto de magnesio. Los catalizadores Ziegler-Natta, tales como tetracloruro de titanio (TiCl₄) soportados

sobre un dihaluro de magnesio activo, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, son catalizadores soportados. Puede usarse también sílice como soporte. El catalizador soportado puede ser empleado en conjunción con un co-catalizador, tal como un compuesto alquilaluminio, por ejemplo, trietil aluminio (TEAL), trimetil aluminio (TMA) y triisobutil aluminio (TIBAL).

5 El desarrollo de estos catalizadores de polimerización ha avanzado en generaciones de catalizadores. Los catalizadores usados en la actualidad son considerados, por la mayoría, como la tercera o la cuarta generación de catalizadores. Con cada nueva generación de catalizadores, las propiedades del catalizador han mejorado, particularmente las eficiencias de los catalizadores, según se expresan en kilogramos de producto polimérico por gramo de catalizador durante un tiempo particular.

10 En la utilización de un catalizador Ziegler-Natta para la polimerización de propileno, es generalmente deseable añadir un donante externo. Los donantes externos actúan como agentes de control estereoselectivos para controlar la cantidad de polímero atáctico o no-estereorregular producida durante la reacción, reduciendo, de esta manera, la cantidades de solubles en xileno. Los ejemplos de donantes externos incluyen compuestos de organosilicio, tales como ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDs), dicitlopentildimetoxisilano (CPDS) y diisopropildimetoxisilano (DIDS). Los donantes externos, sin embargo, tienden a reducir la actividad del catalizador y tienden a reducir el flujo de fusión del polímero resultante.

Además de los catalizadores mejorados, procedimientos de activación mejorados han conducido también a incrementos en la eficiencia del catalizador. Por ejemplo, un descubrimiento implicó un procedimiento de pre-polimerización del catalizador justo antes de introducir el catalizador en la zona de reacción.

20 En general, es posible controlar la productividad del catalizador (es decir, kg de polipropileno/kg de catalizador u otras relaciones de peso) y la isotacticidad del producto dentro de unos límites, ajustando la relación de alimentación molar de co-catalizador a un donante externo de electrones (y sus relaciones correspondientes con respecto al contenido de metal activo, por ejemplo, titanio, en el catalizador Ziegler-Natta). Un incremento en la cantidad de donante externo de electrones reduce los solubles en xileno, pero puede reducir la actividad y, por lo tanto, la productividad del catalizador.

25 El contenido de solubles en xileno (XS) del producto de polipropileno es una medida del grado de estereoselectividad. Además, la estereorregularidad polimérica puede ser obtenida mediante una medición directa de la microtacticidad del producto por medio de una espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C . La fracción cristalina usada para este análisis es la fracción XIHI (xileno insoluble, heptano insoluble).

30 La selectividad a polipropileno isostático es determinada, típicamente, bajo el ensayo XS midiendo la cantidad de materiales polipropileno que son solubles en xileno. Los solubles en xileno fueron medidos disolviendo polímero en xileno caliente, enfriando la solución a 0°C y precipitando el material cristalino. Los solubles en xileno son el % en peso del polímero que es soluble en el xileno frío.

En particular con respecto a las resinas de poliolefina, de calidad película, para aplicaciones de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), hay un interés continuado en identificar sistemas catalizadores que ofrezcan mejoras potenciales en la procesabilidad y en las propiedades físicas del polímero. Algunos estudios previos se han enfocado en esfuerzos para mejorar las características de procesabilidad/extrusión por medio de una ampliación de la distribución de pesos moleculares de polímero a través de la utilización de tipos de donantes particulares (por ejemplo, bis(pehidroisoquinolino)dimetoxisilano (BPIQ)). Otros estudios más recientes se han enfocado en el uso de compuestos de fluoroalquilsilano (por ejemplo, 3,3,3-trifluoropropilmetildimetoxisilano (donante "E")) que permite potencialmente una estereorregularidad polimérica más baja y controlada y una temperatura de fusión polimérica ligeramente más baja, mejorando, de esta manera, potencialmente, la procesabilidad de resina durante la producción de película. De hecho, estos diversos enfoques de sistema catalizador para la modificación de las propiedades poliméricas para la mejora potencial de las características de calidad de película han mostrado grados variables de promesa.

45 Sería particularmente ventajoso descubrir donantes externos útiles adicionales y las relaciones molares de co-catalizador para un donante externo de electrones, con el fin de obtener características de procesamiento deseables y obtener la cantidad deseada de solubles en xileno en polipropileno.

Resumen de la invención

50 Se proporciona, en una forma, un sistema catalizador para la polimerización o copolimerización de monómero de propileno que tiene un catalizador Ziegler-Natta, un compuesto de organoaluminio co-catalizador, y al menos un donante externo de electrones que comprende di-sec-butildimetoxisilano (DSBDMS).

En otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización o copolimerización de monómero de propileno que implica proporcionar un catalizador Ziegler-Natta, poner en contacto en catalizador con un compuesto de organoaluminio, poner en contacto el catalizador con al menos un donante de electrones que

comprende di-sec-butildimetoxisilano (DSBDMS), simultáneamente con o subsiguientemente a poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio, introducir el catalizador en una zona de reacción de polimerización que contiene el compuesto de organoaluminio, el donante de electrones y el monómero de propileno, y opcionalmente, un modificador de longitud de cadena (o reactivo de transferencia de cadena) tal como hidrógeno y retirar el copolímero u homopolímero de polipropileno de la zona de reacción de polimerización.

En todavía otra realización de la invención, se proporciona un polipropileno que incluye un copolímero u polímero de propileno que tiene un flujo de fusión (MF) de entre aproximadamente 1-100 decigramos/min, y solubles en xileno de no más de aproximadamente el 6% en peso, y polidispersidad (MWD) en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 11. En todavía otra realización de la invención, la invención se refiere a artículos realizados a partir del polipropileno de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un gráfico de actividad de catalizador como una función de donante específico y su concentración, donde la concentración de hidrógeno era de 0,40-0,43 %mol;

La FIG.2 es un gráfico de respuesta a hidrógeno (flujo de fusión como una función de % mol de hidrógeno) usando varios donantes externos de electrones a una relación Al/Si de 50;

La FIG. 3 es un gráfico de respuesta a donante a varios niveles de hidrógeno para varios donantes de electrones, donde Al/Si = 50; y

La FIG. 4 es un gráfico de respuesta a donante para tres donantes de electrones a varios niveles de hidrógeno y donante.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto, sorprendentemente, que una molécula donante silano particular, di-sec-butildimetoxisilano, DSBDMS, $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, proporciona una ventaja particular en la polimerización de propileno, como parte de un sistema catalizador de tipo Ziegler-Natta. A continuación se usó DSBDMS como el donante externo de un sistema catalizador Ziegler-Natta de 4ª generación para polimerizar propileno. Con respecto a un donante externo estándar usado, CMDMS, se encontró que DSBDMS genera una alta actividad, una alta densidad en crudo, una respuesta a hidrógeno moderada, una respuesta a donante moderada, y alta MWD. Debido a que un polipropileno de amplia MWD muestra ventajas en el procesamiento, debido a una capacidad de procesamiento más alta y encuentra uso en aplicaciones de película BOPP, DSBDMS promete particularmente como un donante externo útil de electrones. Además, la molécula donante silano, di-sec-butildietoxisilano, DSBDES $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, muestra un carácter ventajoso cuando se usa como parte de un sistema de polimerización alfa-olefina. Además, mezclas de DSBDMS y DSBDES, y por extensión simple a $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OEt})(\text{OMe})$, pueden ser utilizadas para obtener un carácter ventajoso cuando se usan como parte de un sistema de polimerización alfa-olefina.

En una realización particular, no limitativa, de la invención, los donantes silano de la presente invención pueden ser descritos por la fórmula $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OR})_2$ en la que R" es, independientemente, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1-5 átomos de carbono. Otros ejemplos específicos de donantes silano dentro del procedimiento de la presente invención incluyen $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ y $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OEt})(\text{OMe})$, en la que Me y Et se refieren a metilo y etilo, respectivamente, por supuesto. En una realización alternativa, no limitativa, de la invención, R" es metilo y/o etilo.

El catalizador Ziegler-Natta útil en la presente invención incluye los derivados de un haluro de un metal de transición, tal como titanio, cromo o vanadio, siendo titanio un metal ventajoso en muchas realizaciones. Los ejemplos de compuestos de metales de transición incluyen, pero no se limitan necesariamente a, TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Los compuestos de metales de transición pueden ser usados individualmente o en combinación. Los niveles típicos de titanio son de aproximadamente el 1,0% a aproximadamente el 5,0% en peso del catalizador, en una realización no limitativa de la invención. El catalizador Ziegler-Natta puede ser un compuesto de un metal de transición de la Fórmula MR_x , donde M es seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, cromo y vanadio, R es seleccionado de entre el grupo que consiste en halógeno o un hidrocarboxilo, y x es un entero de hasta, e incluyendo, la máxima valencia de M, tal como la dicta su posición en la Tabla Periódica.

El haluro de metal de transición es usado en combinación con un hidruro de metal y/o alquilo de metal, típicamente, un compuesto de organoaluminio, como un co-catalizador. Idealmente, el co-catalizador es un alquilo de aluminio que tiene la Fórmula AlR_3 , en la que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, siendo R igual o diferente. Los ejemplos de alquilos de aluminio adecuados incluyen, pero no se limitan necesariamente a, trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL) y triisobutil aluminio (TIBAL). En una realización no limitativa de la invención, el alquilo de aluminio deseado es TEAL.

En una teoría no limitativa acerca del mecanismo por el que funciona la presente invención, el donante externo funciona contrarrestando la pérdida de donante interno en el sistema catalizador. La naturaleza del donante interno no es particularmente crítica para el catalizador y su procedimiento de uso en esta invención, siempre que los fines y los objetivos de la invención con respecto al producto polipropileno se cumplan. Los donantes internos adecuados incluyen, pero no están limitados necesariamente a, diéteres, diésteres aromáticos tales como donantes ftalato de alquilo (por ejemplo, ftalato de dietilo, ftalato de di-isobutilo), aminas, amidas, cetonas, nitrilos, fosfinas, tioéteres, tioésteres, aldehídos, alcoholatos, sales de ácidos orgánicos, succinatos, malonatos, oxalatos, glutaratos y sus combinaciones. Un grupo útil de donantes internos incluye, pero no está limitado necesariamente a, ésteres de ácidos alifáticos, tales como di-isobutilo, dioctilo, difenilo, di-n-butilo, di-2-etilhexilo y bencilbutilo y similares, y sus combinaciones.

Estos donantes internos de electrones son añadidos durante la preparación del catalizador y pueden ser combinados con el soporte o si no formando complejos con el haluro de metal de transición.

El catalizador Ziegler-Natta es, típicamente, un catalizador soportado. Los materiales de soporte adecuados incluyen compuestos de magnesio, tales como haluros de magnesio, dialcoximagnesios, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carboxilatos de magnesio. Los niveles típicos de magnesio son de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 25% en peso de catalizador.

En la presente invención, el catalizador Ziegler-Natta debe ser usado con al menos un compuesto donante externo, tal como una base Lewis. Más específicamente, los donantes externos son, típicamente, compuestos de organosilicio. Los donantes externos de electrones pueden ser los descritos por la fórmula $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, donde R es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo vinilo, R' es un grupo alquilo, m es 0-4, cada R' puede ser igual o diferente, y cada R puede ser igual o diferente. En particular, el donante externo de electrones actúa como un estereorregulador y para controlar la cantidad de forma atáctica de polímero producida, lo que resulta en una reducción de los solubles en xileno. Es decir, los donantes externos de electrones pueden afectar tanto a la isotacticidad de una cadena polimérica producida mediante un sitio activo específico e inhibir o "apagar" los sitios activos atácticos. Los ejemplos representativos de donantes externos incluyen ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDs), dicitlopentildimetoxisilano (CPDS), diisopropilmetoxisilano (DIDS), ciclohexilisopropilmetoxisilano (CIDS), di-t-butildimetoxisilano (DTDS), (3,3,3-trifluoropropil)metildimetoxisilano (donante "E"), y sus combinaciones. Sin embargo, en la presente invención, al menos uno de los donantes de electrones que debería ser usado es di-sec-butildimetoxisilano (DSBDMS). Tal como ha expuesto, se ha descubierto que DS-BDMS puede usarse con catalizadores Ziegler-Natta para proporcionar una alta actividad catalizadora, alta densidad en crudo, moderada respuesta a hidrógeno, moderada respuesta a donante, y alta MWD (polidispersidad) y, por lo tanto, un procesamiento mejorado debido a una capacidad de producción más alta, particularmente para película BOPP. Está incluido dentro del alcance de la presente invención el uso de DSBDMS en conjunción con uno o más donantes externos diferentes, incluyendo, pero sin limitarse necesariamente a, CMDs, CPDS, DIDS, CIDS, DTDS y/o donante "E". En algunos casos, se encontrará que hay un efecto sinérgico entre el donante interno y el donante externo. Es decir, se obtendrán resultados con una combinación particular de donante interno y donante externo que no pueden conseguirse con uno o con el otro, individualmente.

Si no se especifica lo contrario, las cantidades de donante externo se presentan, en la presente memoria, como partes por millón (ppm) en base al peso del monómero. En una realización no limitativa de la invención, la cantidad de DSBDMS está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 ppm, como alternativa, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 ppm, y en otra realización no limitativa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 ppm. Idealmente, se usa cualquier donante externo subsiguiente o segundo en el intervalo de aproximadamente cero a aproximadamente 200 ppm, y en otra realización no limitativa de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 ppm. La relación molar Al/Si (compuesto de organoaluminio a donante silano) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500, y en otra realización no limitativa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 ppm, y en otra realización no limitativa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 ppm.

Tal como es bien conocido, el polipropileno puede ser producido mediante polimerización de suspensión acuosa en presencia de un solvente, por ejemplo, hexano, tal como en un reactor CSTR o de bucle, o mediante polimerización en masa en la que el propileno sirve tanto como monómero como diluyente, que es llevada a cabo, típicamente, en un reactor de tipo bucle. También, el polipropileno puede ser producido mediante polimerización en fase gaseosa de propileno, que se realiza, típicamente en un reactor de lecho fluido bajo presiones más bajas que la polimerización en masa. En un proceso en masa típico, uno o más reactores de bucle, funcionando generalmente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C (en otra realización no limitativa de aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C), con presiones de aproximadamente 2,1 a 4,8 MPa (300 a 700 psi) (de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 4,5 MPa en otra realización no limitativa) (450 psi a 540 psi), pueden ser usados para polimerizar el propileno. Los diversos componentes catalíticos, es decir, catalizador Ziegler-Natta, cocatalizador, donante externo, son introducidos en el reactor, así como un agente controlador del peso molecular (si hay alguno, por ejemplo, hidrógeno) y la pelusa o el polvo de polipropileno resultante es retirada continuamente del reactor. A continuación, la pelusa puede ser sometida a una extrusión para producir pelets deseados. Los modificadores de peso molecular adecuados incluyen, pero no se

limitan necesariamente a, hidrógeno.

En el estudio de la presente invención, un titanio convencional soportado sobre un catalizador Ziegler-Natta de dihaluro de magnesio activo fue usado en presencia de un número de donantes silano externos, para valorar los efectos sobre el rendimiento de la polimerización y las propiedades poliméricas.

5 Para una polimerización en masa utilizando el catalizador que contenía donante externo DSBDMs, las temperaturas del reactor se mantienen normalmente entre aproximadamente 70 y aproximadamente 100°C, más particularmente entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 80°C, en una realización no limitativa. Debe notarse que un incremento de la temperatura (dentro de los límites) resultará, típicamente, en una actividad catalítica incrementada y menos solubles en xileno. Las concentraciones de hidrógeno pueden variar, pero se mantienen, normalmente, a entre
10 aproximadamente 0,02 %mol y aproximadamente 1,1 %mol, en una realización no limitativa entre aproximadamente 0,04 %mol y aproximadamente 0,5 %mol en base al monómero, y dependiendo del flujo de fusión de la resina deseado.

Los polímeros producidos según la presente invención son aquellos que tienen un flujo de fusión tras la polimerización de al menos 1 decigramo/min o superior, tal como se mide según el ASTM D1238-95. Los flujos de fusión típicos útiles para la preparación de película BOPP son de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 decigramos/min, siendo fácilmente obtenible entre aproximadamente 1 y aproximadamente 16 decigramos/min, bajo las condiciones indicadas, mientras retiene todavía pocos solubles en xileno. De esta manera, se espera que los polímeros de la presente invención sean adecuados para resinas de calidad película así como para aplicaciones de moldeo por inyección, y similares. Los polímeros producidos están caracterizados también por tener pocos solubles en xileno de no más de aproximadamente el 6% en peso, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente 6% en peso, en una realización alternativa, no limitativa de la invención, siendo fácilmente obtenible entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 5%, y siendo más fácilmente obtenible entre el 1 y aproximadamente el 4%, sin ningún efecto perjudicial sobre el flujo de fusión.

Además, el copolímero u homopolímero de polipropileno puede tener un nivel de pentada de mesones de entre aproximadamente el 95 a aproximadamente el 98 % en peso, según se mide por medio de ¹³C NMR en la fracción insoluble (es decir, cristalina). Aunque esta isotacticidad ganada con el uso de DSBDMs, no es necesariamente ideal para película BOPP, estos niveles son más cercanos a lo que se denomina normalmente polipropileno de alta cristalinidad, HCPP. La resina obtenida con el uso de DSBDMs puede tener atributos ventajosos para su uso en algunos casos de BOPP y algunos casos de HCPP. La polidispersidad (Mw/Mn) del copolímero u homopolímero de polipropileno, según se mide mediante cromatografía de exclusión por tamaño, puede estar en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, en otra realización no limitativa de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

Tal como se usan en la presente memoria, la expresión "polímero de propileno" o el término "polipropileno", si no se especifica lo contrario, significarán homopolímeros de propileno o aquellos polímeros compuestos principalmente de propileno y cantidad limitadas de otros comonómeros, tales como etileno, en los que los comonómeros representan menos del 0,5% en peso del polímero, y más típicamente, menos del 0,1% en peso del polímero. Sin embargo, en algunos casos, se desean copolímeros minialeatorios con incluso cantidades pequeñas de etileno. Los componentes del catalizador de la presente invención proporcionan otra manera de ajustar la microtacticidad del polipropileno y, de esta manera, mejorar las propiedades del polipropileno de calidad película.

40 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la presente invención, pero no pretenden limitar la invención, en manera alguna.

Los experimentos de polimerización se realizaron con Toho THC A (un catalizador de polimerización de propileno de 4ª generación convencional que contiene titanio, disponible en Toho Catalyst Col, Ltd.) bajo condiciones estándar: 1 hora de polimerización, 70°C, prepolymerización *in situ*.

45 Preparación de ^sBu₂Si(OMe)₂: Un matraz re fondo redondo fue cargado con Si(OMe)₄ (100 mmol) y hexano (30 mL) y fue enfriado a 0°C. Durante siete horas, se añadió, gota a gota, ^sBuMgCl (60 mmol, 2,0 M en Et₂O). A continuación, la mezcla fue agitada a temperatura ambiente, durante la noche, y, subsiguientemente, fue purificada mediante destilación térmica.

50 Preparación de ^sBu₂Si(OEt)₂: Un matraz de fondo redondo fue cargado con SiCl₄ (47 mmol) y hexano (50 mL) y fue enfriado a 0°C. Durante cuatro horas, se añadió, gota a gota, ^sBuMgCl (99 mmol, 2,0 M en Et₂O). A continuación, la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 30 minutos, y, a continuación, se enfrió a 0°C. Se añadió una mezcla de etanol (114 mmol) y piridina (101 mmol) y la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y, subsiguientemente, fue purificada mediante destilación térmica.

El donante DSBDMs, cuando se compara con diisopropil dimetoxisilano (DIDS), imparte, generalmente, mayores XS,

MF y MWD. El homólogo dietoxi de DSBDMDS, DSBDES, imparte propiedades poliméricas deseables, así como con MF muy alto, XS especialmente alto, y MWD moderada. Además, las mezclas de DSBDMDS y DSBDES imparten propiedades poliméricas con cierta sinergia observada con XS, actividad y MWD.

5 Los reactivos y las condiciones experimentales generales para las evaluaciones de catalizador se muestran en la Tabla 1. Las resinas comparativas producidas tienen las características y las propiedades mostradas en la Tabla II.

TABLA I
Condiciones experimentales para evaluaciones de catalizadores

Reactivos:		Condiciones:	
Catalizador:	10 mg	Temp.:	70°C
TEAL:	1,0 mmol	Tiempo:	1 hora
Donante ext.:	0,10 ó 0,02 mmol	Propileno:	1,4 L (0,74 kg)
		Prepolimerización:	<i>In situ</i>

TABLA II
Datos de polimerización y comparaciones

Ej.	Donante	Al/Si	H ₂ (%mol)	XS (%peso)	MF (dg/min)	MWD (Mw/Mn)	Actividad (g/g/h)	mmmm (%mol)	BD (g/cm ³)
1	CMDS	10	0,08	1,16	1,7	6,7	33.200		0,48
2	CMDS	10	0,40	1,44	10,0	-	36.200		0,49
3	CMDS	50	0,08	3,12	3,0	-	36.600		0,45
4	CMDS	50	0,40	4,70	24,0	6,7	46.000	96,1	0,45
9	DIBDS	10	0,09	1,56	2,9	8,2	32.600		0,47
10	DIBDS	20	0,43	2,04	11,8	9,0	45.000		0,49
11	DIBDS	50	0,09	3,04	4,2	9,1	40.500	95,7	0,47
12	DIBDS	50	0,43	2,48	22,7	8,1	44.200		0,47
13	CPDS	10	0,08	1,0	0,5	9,1	34.800		0,49
14	CPDS	10	0,40	1,24	4,5	-	46.800		0,49
15	CPDS	50	0,08	1,4	0,7	-	34.800		0,49
16	CPDS	50	0,40	1,6	4,2	7,8	45.800	97,6	0,49
17	DIDS	10	0,09	1	1,20	7,3	38.000		0,49
18	DIDS	10	0,43	1,2	8,60	8,2	43.300		0,48
19	DIDS	50	0,09	1,04	1,0	8,3	38.800	97,1	0,50
20	DIDS	50	0,43	1,52	7,3	9,8	46.000		0,49

(Cont.)

21	DSBDMS	10	0,09	1,6	1,5	9,5	31.000		0,48
22	DSBDMS	10	0,43	1,7	15,5	8,4	39.200		0,49
23	DSBDMS	50	0,09	1,4	1,8	9,1	34.500	95,6	0,49
24	DSBDMS	50	0,43	2,2	13,0	9,4	44.000		0,48
25	DSBDES	10	0,09	11,46	15,1	7,7	31.800		0,40
26	DSBDES	10	0,43	10,0	93,0	6,5	40.200		0,41
27	DSBDES	50	0,09	16,4	22,0	6,1	32.300		0,34
28	DSBDES	50	0,43	13,7	140,0	6,7	40.500	94,3	0,38
29	1:1 DSBDMS: DSBDES	10	0,43	1,92	17	8,7	41.300		0,48

5 La FIG. 1 es un gráfico de la actividad catalizadora como una función de la relación Al/Si a 10 y 50 para cinco de los donantes, donde la concentración de hidrógeno era de aproximadamente el 0,40 a aproximadamente el 0,43 % mol. La FIG. 2 es un gráfico de respuesta a hidrógeno (flujo de fusión como una función de % mol de hidrógeno) usando varios donantes externos de electrones a una relación Al/Si de 50. La FIG. 3 es un gráfico de respuesta a donante a varios niveles de hidrógeno para una variedad de donantes de electrones expresada como solubles en xileno en % en peso como una función del % mol de hidrógeno presente, donde la relación Al/Si era de 50. La FIG. 4 es un gráfico de respuesta a donante a varios niveles de hidrógeno y niveles de donante, expresada como flujo de fusión en dg/min para donantes de electrones CPDS, DSBDMMS y DSBDES.

10 Es de interés notar que la actividad de DSBDMMS es solo aproximadamente un 5% inferior a la del CMDS convencional. Puede verse que DSBDMMS proporciona una actividad catalizadora relativamente alta, una densidad en masa relativamente alta (BD), una polidispersidad relativamente alta, proporcionando también, al mismo tiempo, una respuesta a hidrógeno relativamente moderada y una respuesta a donante moderada.

15 En la especificación anterior, la invención se ha descrito con referencia a sus realizaciones específicas, y se ha demostrado como efectiva en proporcionar un sistema catalizador Ziegler-Natta para la polimerización y la copolimerización de monómero de propileno. Sin embargo, será evidente que pueden realizarse varias modificaciones y cambios en la misma, sin alejarse del espíritu y del alcance más amplio de la invención, tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas. Consiguientemente, la especificación debe considerarse en un sentido ilustrativo, en lugar de en un sentido restrictivo. Por ejemplo, combinaciones y cantidades específicas de catalizadores, co-catalizadores, donantes internos y donantes externos, y otros componentes y sus proporciones, que se encuentran dentro de los parámetros reivindicados, pero no identificados y ensayados específicamente en un sistema catalizador particular, se anticipa y se espera que estén dentro del alcance de la presente invención. Además, se espera que el procedimiento de la invención funcione en otras condiciones, particularmente condiciones de temperatura, presión y concentración, que los ejemplificados en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización o copolimerización de monómero de propileno, que comprende:
proporcionar un catalizador Ziegler-Natta, y en cualquier orden:
poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio;
- 5 poner en contacto el catalizador con al menos un donante de electrones que comprende un di-sec-butildialcoxisilano simultáneamente con o subsiguientemente a poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio, en el que el di-sec-butildialcoxisilano tiene la fórmula $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OR}^n)_2$, en la que Rⁿ es independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1-5 átomos de carbono;
- 10 introducir el catalizador en una zona de reacción de polimerización que contiene el compuesto de organoaluminio, el donante de electrones y monómero de propileno, y
retirar el copolímero o el homopolímero de polipropileno de la zona de reacción de polimerización.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de metal de transición de la fórmula MR_x , en la que M es seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, cromo y vanadio, R es seleccionado de entre el grupo que consiste en halógeno o un hidrocarboxilo, y x es un entero hasta, e incluyendo, la valencia máxima de M, según la dicta su posición en la Tabla Periódica.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero u homopolímero de polipropileno retirado de la zona de reacción de polimerización tiene solubles en xileno en el intervalo del 0,5 al 6% en peso.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero u homopolímero de polipropileno retirado de la zona de reacción de polimerización tiene una polidispersidad en el intervalo de 7 a 11.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de organoaluminio es un co-catalizador aluminio trialquilo de la fórmula AlR_3 , en la que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, siendo cada R igual o diferente.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el co-catalizador de organoaluminio es trietil aluminio (TEAL).
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar Al/Si (compuesto de organoaluminio a donante silano) está en el intervalo de 0,5 a 500.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el donante de electrones está presente en una cantidad de 0,5 a 500 ppm en peso de monómero de propileno.
- 30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de reacción de polimerización contiene además un monómero de olefina diferente de monómero de propileno.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además poner en contacto el catalizador con al menos un modificador de peso molecular.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el donante de electrones es seleccionado de entre el grupo que consiste en di-sec-butildimetoxisilano (DSBDMS), di-sec-butildietoxisilano (DSBDES), di-sec-butilmtoxietoxisilano y sus mezclas.
- 35 12. Sistema catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas, que comprende:
un catalizador Ziegler-Natta;
un co-catalizador de compuesto de organoaluminio; y
al menos un donante externo de electrones que comprende un di-sec-butildialcoxisilano que tiene la fórmula $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OR}^n)_2$, en la que Rⁿ es, independientemente, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1-5 átomos de carbono.
- 40 13. Catalizador según la reivindicación 12, en el que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de metal de transición de la fórmula MR_x , en la que M es seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, cromo y vanadio, R es seleccionado de entre el grupo que consiste en halógeno o un hidrocarboxilo, y x es un entero de hasta, e incluyendo, la valencia máxima de M, según la dicta su posición en la Tabla Periódica.
- 45 14. Catalizador según la reivindicación 12 ó 13, en el que al poner en contacto el catalizador con un compuesto de

organoaluminio, el compuesto de organoaluminio es trietil aluminio (TEAL).

15. Catalizador según la reivindicación 12, 13 ó 14, en el que la relación molar Al/Si (compuesto de organoaluminio a donante silano) está en el intervalo de 0,5 a 500.

5 16. Catalizador según la reivindicación 12, 13, 14 ó 15, en el que el donante externo de electrones es seleccionado de entre el grupo que consiste en di-sec-butildimetoxisilano (DSBDMS), di-sec-butildietoxisilano (DSBDES), di-sec-butilmtoxietioxisilano, y sus mezclas.

17. Polipropileno formado mediante un procedimiento que comprende:

proporcionar un catalizador Ziegler-Natta, y en cualquier orden:

poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio;

10 poner en contacto el catalizador con al menos un donante de electrones que comprende un di-sec-butildialcoxisilano simultáneamente con o subsiguientemente a poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio, en el que el di-sec-butildialcoxisilano tiene la fórmula $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OR}^r)_2$, en la que R^r es independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1-5 átomos de carbono;

15 introducir el catalizador en una zona de reacción de polimerización que contiene el compuesto de organoaluminio, el donante de electrones y monómero de propileno, y

retirar el copolímero o el homopolímero de polipropileno de la zona de reacción de polimerización.

18. Polipropileno según la reivindicación 17, en el que el polipropileno tiene una polidispersidad más alta y una densidad en masa más alta en comparación con un polipropileno, por lo demás idéntico, formado en ausencia de un di-sec-butildialcoxisilano.

20 19. Artículo formado a partir de polipropileno, que comprende un polímero o copolímero de propileno que tiene un flujo de fusión en el intervalo de 1-100 decigramos/min. y solubles en xileno no superiores al 6% formado mediante un procedimiento que comprende:

proporcionar un catalizador Ziegler-Natta, y en cualquier orden:

poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio;

25 poner en contacto el catalizador con al menos un donante de electrones que comprende un di-sec-butildialcoxisilano simultáneamente con o subsiguientemente a poner en contacto el catalizador con un compuesto de organoaluminio, en el que el di-sec-butildialcoxisilano tiene la fórmula $(^s\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OR}^r)_2$, en la que R^r es independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1-5 átomos de carbono;

30 introducir el catalizador en una zona de reacción de polimerización que contiene el compuesto de organoaluminio, el donante de electrones y monómero de propileno, y

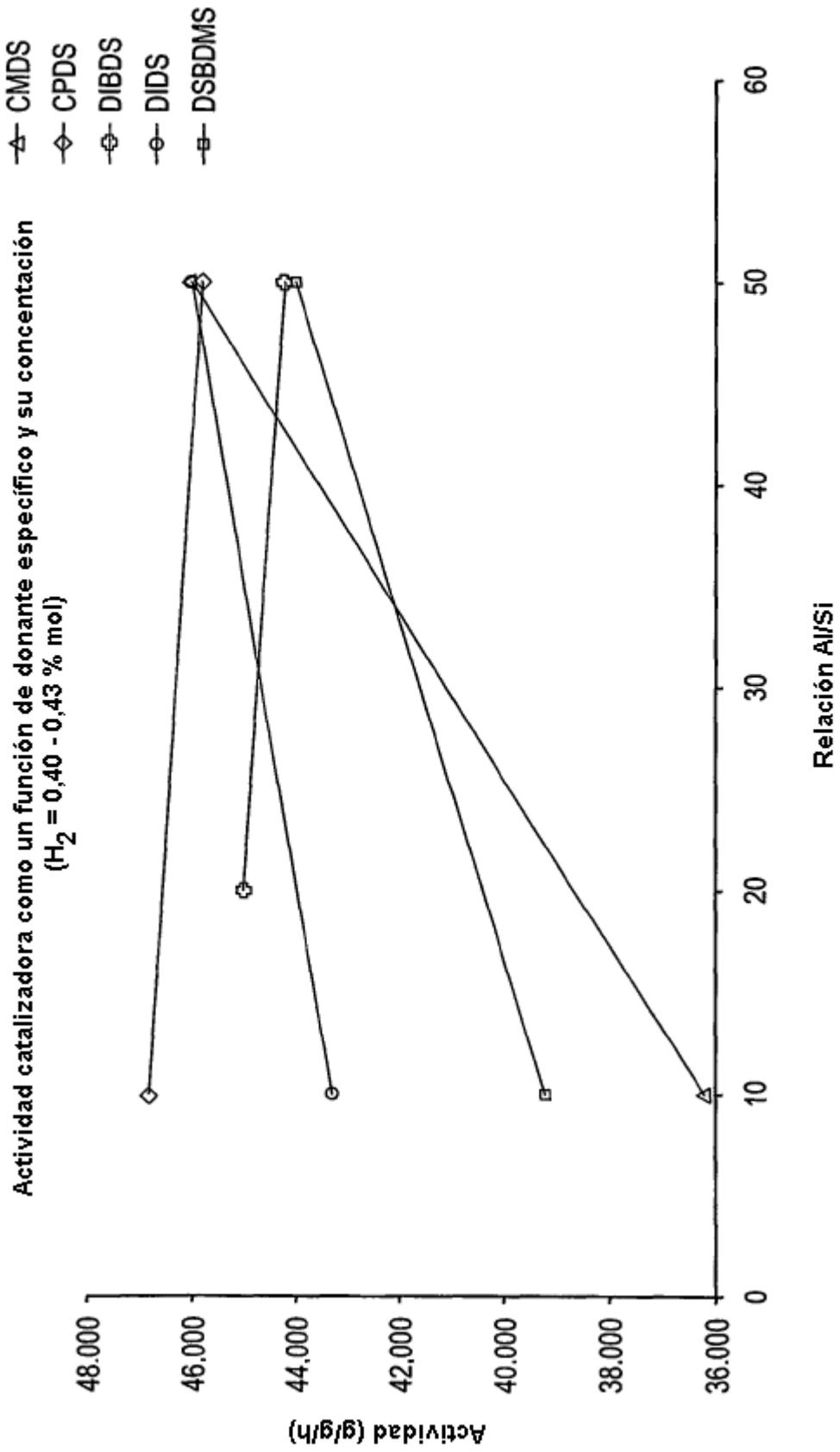
retirar el copolímero o el homopolímero de polipropileno de la zona de reacción de polimerización.

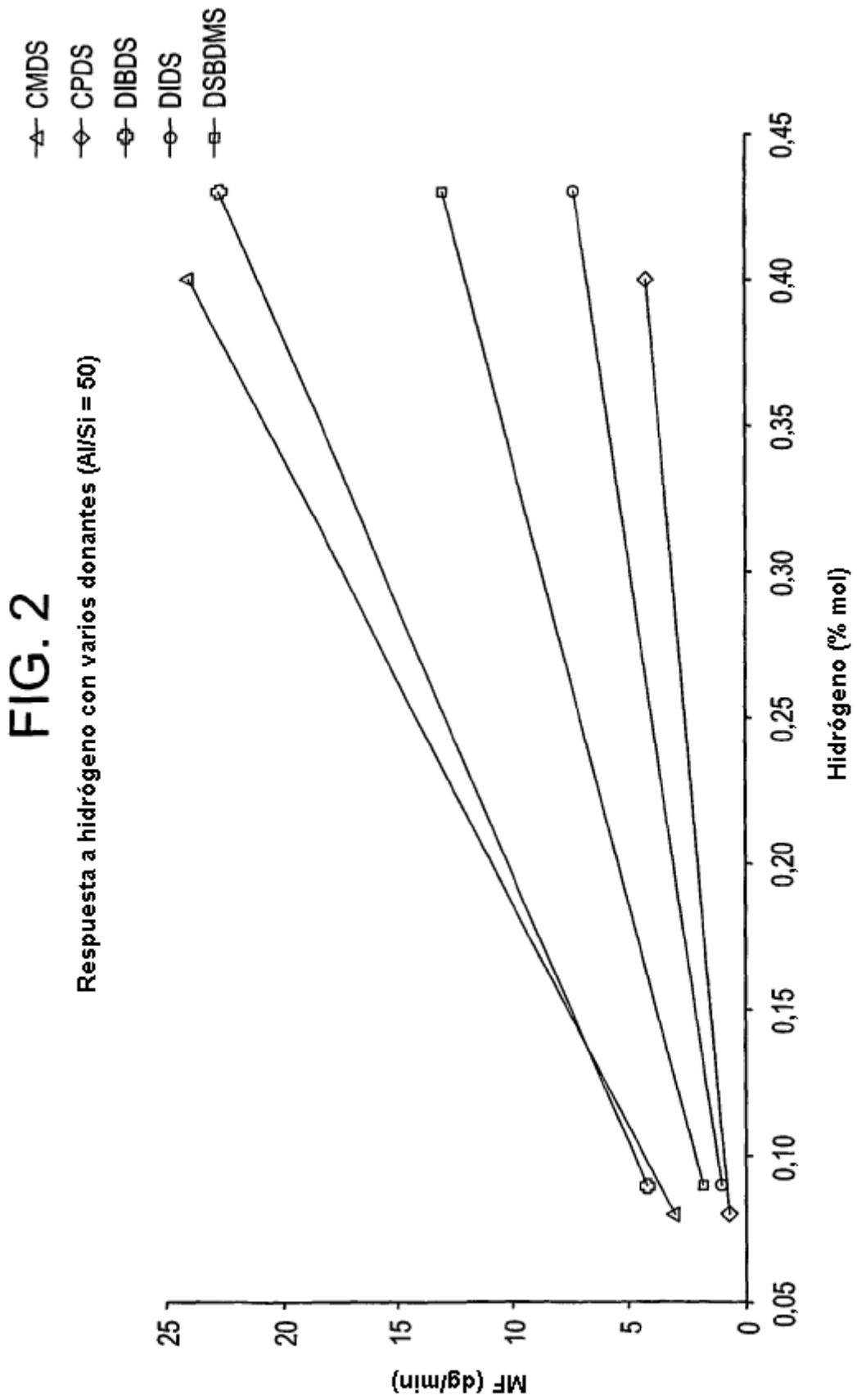
20. Artículo según la reivindicación 19, en el que el artículo es una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP).

21. Artículo según la reivindicación 19, en el que el artículo es polipropileno de alta cristalinidad (HCPP).

35

FIG. 1





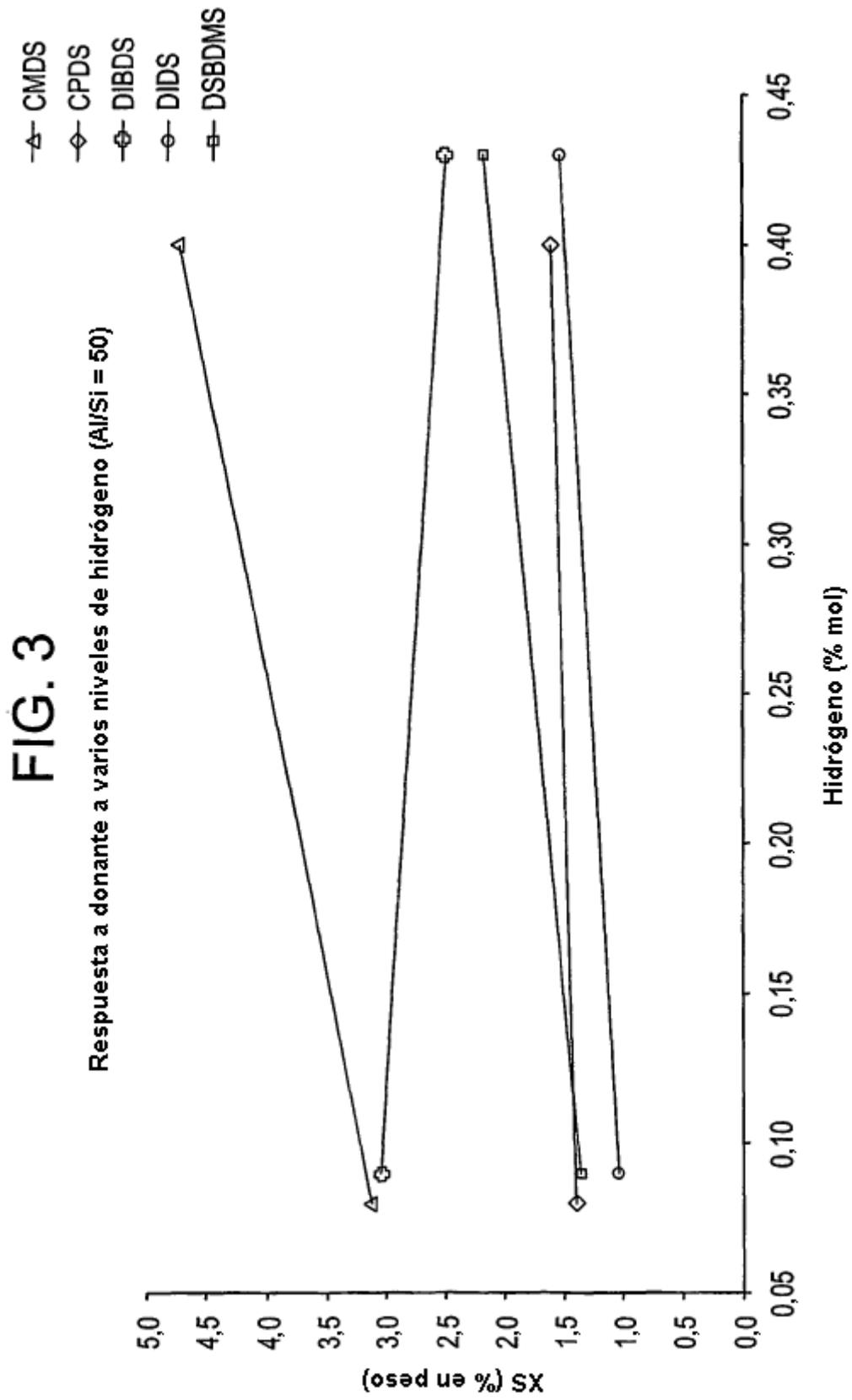


FIG. 4

