

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 204**

51 Int. Cl.:
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07122047 .9**
96 Fecha de presentación: **30.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2065404**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Proceso para la fabricación de copolímero de propileno heterofásico**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
Denifi, Peter;
Leinonen, Timo;
Haikarainen, Anssi y
Vestberg, Torvald

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 377 204 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

Proceso para la fabricación de copolímero de propileno heterofásico

5 La presente invención se refiere a un proceso nuevo para la fabricación de copolímero de propileno heterofásico así como al uso de un sistema catalizador Ziegler-Natta específico en dicho proceso.

10 Se sabe que los polímeros de polipropileno presentan una resistencia adecuada al calor y a productos químicos, al mismo tiempo que presentan propiedades mecánicas atractivas. Además, se sabe que se pueden lograr propiedades deseadas, por ejemplo, propiedades de rigidez y de resistencia al impacto, del polipropileno, copolimerizando propileno con etileno y/u otros monómeros de alfa-olefina y, opcionalmente, adicionando componentes elastoméricos a la matriz polimérica.

15 De este modo, los copolímeros de polipropileno se pueden usar como alternativas, por ejemplo, para el poli(cloruro de vinilo) (PVC). Además, los polímeros de polipropileno resultan muy adecuados en una amplia gama de aplicaciones.

20 No obstante, cuando se desean materiales bastante blandos y flexibles, hasta el momento las composiciones de polipropileno no han podido sustituir satisfactoriamente los equivalentes de cloruro de polivinilo ya que los productos blandos no se pueden producir a escala comercial. Se sabe por ejemplo que los sistemas de polipropileno heterofásicos, es decir, sistemas obtenidos en un proceso de por lo menos dos fases que da como resultado una estructura multifásica que comprende una matriz de propileno e inclusiones en la misma que comprenden fase elastomérica (o la denominada fase de caucho), se pueden personalizar ajustando el contenido de comonómeros en la matriz y en la fase elastomérica respectivamente para los diferentes fines deseados. Por ejemplo, con el aumento de la fase elastomérica, como la fase de caucho de etileno/propileno, dentro de la matriz de los sistemas de polipropileno heterofásicos, se puede mejorar la tenacidad de los mismos. No obstante, existen límites fijados por los procesos utilizados para la fabricación de sistemas de polipropileno heterofásicos en relación con la cantidad de la fase elastomérica. Por ejemplo, cantidades demasiado altas de fase elastomérica en el sistema de polipropileno heterofásico provocan problemas importantes en los recipientes de reacción o dificultan la transferencia del producto obtenido en las líneas de transferencia debido a problemas de adherencia.

30 Se supone que la adherencia de los sistemas de polipropileno heterofásicos está provocada por el material elastomérico que migra hacia la superficie de la matriz del sistema de propileno heterofásico. Este fenómeno se produce en particular en el caso en que la cantidad de la fase elastomérica supere el volumen de poros de la matriz. Además, una dispersión desigual de la fase elastomérica dentro de la matriz del sistema de propileno heterofásico puede contribuir a problemas de adherencia. Con los sistemas catalizadores Ziegler-Natta convencionales, es decir, con catalizadores que son sustentados externamente, no ha sido posible hasta la fecha producir sistemas de polipropileno heterofásicos no adherentes con una cantidad bastante alta de la fase elastomérica, ya que el uso de dichos tipos de catalizadores deriva en sistemas de polipropileno heterofásicos que presentan una matriz de porosidad bastante alta.

40 En el documento WO 2005/113613 se produce polipropileno heterofásico con una generación nueva de catalizadores de tipo Ziegler-Natta, es decir, catalizadores de partículas sólidas con forma esférica y que se presentan sin ningún soporte externo. Dichos catalizadores permiten producir polipropileno heterofásico en el que la fase elastomérica está bien dispersa y, debido al carácter no poroso del catalizador, también el polipropileno heterofásico obtenido se caracteriza por una densidad aparente bastante alta (efecto de duplicación). No obstante, el catalizador no resulta adecuado para producir un polipropileno heterofásico con cantidades bastante altas de material elastomérico. Por otra parte, aun cuando la adherencia del polipropileno heterofásico se reduce ligeramente en comparación con productos obtenidos por procesos convencionales, sigue siendo deseable una mejora adicional.

50 El documento WO 2007/077027 trata principalmente sobre una modificación de la clase antes mencionada de catalizadores Ziegler-Natta nuevos. Por consiguiente, los catalizadores de partículas sólidas con forma esférica y que se presentan sin soporte externo se caracterizan adicionalmente por una inclusión que no presenta ninguna actividad catalítica. Al mismo tiempo se comunica que se pueden producir homopolímeros de propileno que tienen huecos vacíos. No obstante, no se comunica nada sobre cómo se pueden controlar los problemas de adherencia en la fabricación de copolímero de propileno heterofásico.

55 Teniendo en cuenta el estado de la técnica, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso más eficaz para la fabricación de material heterofásico, por ejemplo, en términos de un rendimiento elevado. Es un objetivo de la presente invención en particular proporcionar un proceso que provoque un ensuciamiento reducido de los reactores debido a precipitados adherentes. De este modo, se busca en particular un proceso que permita producir un material heterofásico que sea menos adherente en comparación con materiales similares (contenido elastomérico, contenido de comonómeros, MFR, etcétera, similares). Por consiguiente, es deseable que el nuevo proceso se pueda aplicar para una amplia gama de diferentes materiales de polipropileno heterofásicos, en particular en términos de una amplia gama de cantidades diferentes de material elastomérico dentro de la matriz del polipropileno heterofásico. Por lo tanto, el

proceso nuevo resultará en particular adecuado para producir un copolímero de propileno heterofásico con un contenido elastomérico de por lo menos el 30% en peso y que no sea adherente.

5 El hallazgo de la presente invención es que el proceso debe permitir la fabricación de un copolímero de propileno heterofásico en donde la matriz tiene una superficie esencialmente no porosa que dificulta la migración del material elastomérico desde el interior de la matriz a la superficie.

10 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico que comprenden una matriz polimérica de propileno y por lo menos un 20% en peso de un copolímero de propileno elastomérico, comprendiendo dicho proceso las etapas de

- (a) en una primera fase, formar una matriz polimérica de propileno en por lo menos un reactor de suspensión y opcionalmente en por lo menos un reactor de fase gaseosa,
 - (b) en una segunda fase, formar en por lo menos un reactor de fase gaseosa, un copolímero de propileno elastomérico copolimerizando propileno con etileno y/o con otra α -olefina en presencia de dicha matriz,
- 15 en donde por lo menos en la primera fase, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador en forma de partículas sólidas, dichas partículas
- (i) tienen un área superficial menor que 20 m²/g,
 - (ii) comprenden un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,
 - (iii) comprenden un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 - (iv) comprenden inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos.
- 20

25 Preferentemente, las inclusiones están exentas de compuestos de metales de transición, que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y están exentas de compuestos de actínido o lantánido. Por consiguiente, se puede decir también que las partículas sólidas comprenden inclusiones que están exentas de compuestos de metales de transición que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y exentas de compuestos de actínido o lantánido.

30 Preferentemente, la matriz es un homopolímero de propileno o un copolímero (aleatorio) de propileno.

En una realización alternativa, el proceso para la fabricación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico se define porque comprende una matriz polimérica de propileno y por lo menos un 20% en peso de un copolímero de propileno elastomérico, comprendiendo dicho proceso las etapas de

- (a) en una primera fase, formar una matriz polimérica de propileno en por lo menos un reactor de suspensión y opcionalmente en por lo menos un reactor de fase gaseosa,
 - (b) en una segunda fase, formar en por lo menos un reactor de fase gaseosa, un copolímero de propileno elastomérico copolimerizando propileno con etileno y/o con otra α -olefina en presencia de dicha matriz,
- 35 en donde por lo menos en la primera fase, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador en forma de partículas sólidas, dichas partículas
- (i) tienen un área superficial menor que el 20 m²/g,
 - (ii) comprenden
 - (α) un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido, y
 - (β) un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC),
- 40 en donde el compuesto de metal de transición (o el compuesto de actínido o lantánido) (α) con el compuesto metálico (β) constituye los sitios activos de dichas partículas,
- 45 y
- (iii) comprenden inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos.
- 50

55 Preferentemente, las inclusiones están exentas de compuestos de metales de transición, que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y están exentas de compuestos de actínido o lantánido. Por consiguiente, se puede decir también que las partículas sólidas comprenden inclusiones que están exentas de compuestos de metales de transición que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y exentas de compuestos de actínido o lantánido.

Preferentemente, la matriz es un homopolímero de propileno o un copolímero (aleatorio) de propileno.

60 Sorprendentemente, se ha descubierto que, con los procesos antes definidos, es posible la preparación de copolímeros de propileno heterofásico de una manera muy eficaz. En particular, los procesos de la invención permiten la fabricación de copolímeros de propileno heterofásico que tienen un contenido bastante alto de copolímero de propileno elastomérico dispersado dentro de la matriz polimérica de propileno. Por ejemplo, con el proceso de la invención, se pueden obtener copolímeros de propileno heterofásico que tienen un contenido de copolímero de propileno elastomérico bastante por encima del 30% en peso y que no son adherentes (véase tabla 3 y 4). Las partículas de catalizador usadas

- 5 se caracterizan en particular por un área superficial muy baja lo cual indica que la superficie de las partículas de catalizador está esencialmente exenta de poros que penetran en el interior de las partículas. Por otro lado, las partículas de catalizador tienen inclusiones que, sin embargo, no se extienden hasta el área superficial de las partículas dispersadas en el mismo. Debido al "efecto de duplicación", las partículas de la matriz polimérica producidas con un catalizador de este tipo presentan una estructura de poros internos, que, sin embargo, no se extiende hasta la superficie. En otras palabras, la matriz del copolímero de propileno heterofásico tiene poros o cavidades internos que no tienen ninguna conexión con la superficie de la matriz. Estos poros o cavidades internos pueden acumular el copolímero de propileno elastomérico producido en la segunda fase.
- 10 Por consiguiente, la ventaja del proceso de la invención en comparación con un proceso convencional que utiliza un catalizador poroso conocido es que los poros o cavidades de las partículas de catalizador utilizadas en la presente invención no están abiertos a la superficie y, por lo tanto, se dificulta además la migración del copolímero de propileno elastomérico hacia la superficie de la matriz polimérica de propileno. Adicionalmente, y debido a una distribución
- 15 uniforme de los poros o cavidades dentro de la matriz polimérica de propileno, es posible distribuir el copolímero de propileno elastomérico de forma muy uniforme dentro de la partícula polimérica completa. Esto permite evitar la formación de un gradiente de concentración dentro de la partícula polimérica. Además, se minimiza la presencia de áreas aisladas con una alta concentración de copolímero de propileno elastomérico debido a la formación de grietas en el interior de la partícula polimérica durante la polimerización.
- 20 A continuación se especifica adicionalmente la invención según se ha definido en las dos realizaciones que se han expuesto anteriormente.
- Un aspecto esencial de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico se produce en presencia de un sistema catalizador específico.
- 25 Por consiguiente, se requiere un catalizador en forma de partículas sólidas. Estas partículas tienen típicamente forma esférica, aunque la presente invención no se limita a una forma esférica. Las partículas sólidas de acuerdo con la presente invención también pueden estar presentes con formas redondas pero no esféricas, tales como partículas alargadas, o pueden tener un tamaño irregular. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, las preferidas son las partículas que tienen una forma esférica.
- 30 Otro aspecto esencial de la presente invención es que las partículas de catalizador están esencialmente exentas de poros o cavidades que tengan acceso a la superficie. En otras palabras, las partículas de catalizador podrían tener huecos vacíos, como poros o cavidades, aunque dichos huecos no están abiertos a la superficie.
- 35 Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales se sustentan sobre un material de soporte externo. Dicho material tiene una alta porosidad y una alta área superficial lo cual significa que sus poros o cavidades están abiertos a su superficie. Dicho tipo de catalizador con soporte puede presentar una alta actividad, aunque un inconveniente de este tipo de catalizadores es que tienden a producir material adherente, en particular cuando, en el proceso de polimerización, se usan cantidades altas de comonomero.
- 40 Por lo tanto, se valora que el catalizador según se define en el presente documento esté exento de material de soporte externo y tenga un área superficial de bastante baja a muy baja. Se valora un área superficial baja en la medida en la que, con la misma, se puede aumentar la densidad aparente del polímero producido permitiendo un alto rendimiento de material. Por otra parte, un área superficial baja reduce además el riesgo de que la partícula de catalizador sólida presente poros que se extiendan desde el interior de la partícula a la superficie. Típicamente, la partícula de catalizador tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas N₂ como adsorbente del análisis, menor que 20 m²/g, más preferentemente menor que 15 m²/g, aún más preferentemente menor que 10 m²/g. En algunas realizaciones, la partícula de catalizador sólida de acuerdo con la presente invención presenta un área superficial de 5 m²/g o menor.
- 45 La partícula de catalizador se puede definir adicionalmente por el volumen de los poros. De este modo, se valora que la partícula de catalizador tenga una porosidad menor que 1,0 ml/g, más preferentemente menor que 0,5 ml/g, todavía más preferentemente menor que 0,3 ml/g e incluso menor que 0,2 ml/g. En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según se define en la sección de ejemplos.
- 50 La partícula sólida de catalizador de acuerdo con la presente invención presenta además preferentemente un tamaño de partícula predeterminado. Típicamente, las partículas sólidas de acuerdo con la presente invención presentan una morfología uniforme y con frecuencia una distribución estrecha de los tamaños de partícula.
- 60 Por otra parte, las partículas sólidas de catalizador de acuerdo con la presente invención tienen típicamente un tamaño medio de partícula no mayor que 500 μm, es decir, entre 1 y 500 μm, por ejemplo entre 5 y 500 μm. Las realizaciones preferidas de la presente invención son partículas sólidas que tienen un intervalo de tamaños medios de las partículas de entre 5 y 200 μm o de entre 10 y 150 μm. No obstante, también resultan adecuados intervalos más pequeños de los

5 tamaños medios de las partículas, tales como entre 5 y 100 μm . Realizaciones alternativas se corresponden con intervalos mayores de tamaños medios de las partículas, por ejemplo entre 20 y 250 μm . No obstante, para el presente proceso en particular, se prefieren partículas de catalizador con un intervalo de tamaños medios de las partículas de entre 20 y 60 μm . Estos intervalos de tamaños medios de las partículas correspondientes a las partículas sólidas de acuerdo con la presente invención se pueden obtener según se explica de forma adicional posteriormente, en relación con el método de preparación de las partículas sólidas.

10 Las partículas de catalizador utilizadas comprenden evidentemente uno o más componentes activos catalíticos. Estos componentes activos catalíticos constituyen los sitios catalíticamente activos de las partículas de catalizador. Tal como se explica de forma detallada posteriormente, los componentes catalíticos activos, es decir, los sitios catalíticamente activos, están distribuidos dentro de la parte de las partículas de catalizador que no forma las inclusiones. Preferentemente, están distribuidos de manera uniforme en esa parte.

15 Son componentes activos de acuerdo con esta invención, además del compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido y el compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) (consúltese más arriba y más abajo), también compuestos de aluminio, compuestos adicionales de metales de transición, y/o cualquier(cualesquiera) producto(s) de reacción de un compuesto(s) de transición con compuestos metálicos del grupo 1 a 3 y compuestos de aluminio. De este modo, el catalizador se puede formar in situ a partir de los componentes del catalizador, por ejemplo, en solución, según una manera conocida en la técnica.

25 El catalizador en forma de solución (líquido) se puede convertir en partículas sólidas mediante la constitución de una emulsión de dicha fase de catalizador líquido en una fase continua, en donde la fase del catalizador constituye la fase dispersa en forma de gotitas. Solidificando las gotitas, se forman partículas sólidas de catalizador.

Debería entenderse también que la partícula de catalizador preparada según la invención se puede usar en un proceso de polimerización junto con cocatalizadores para formar un sistema catalizador activo, que puede comprender además, por ejemplo, dadores externos, etcétera. Además, dicho catalizador de la invención puede formar parte de otro sistema catalizador. Estas alternativas se sitúan dentro de los conocimientos de los expertos.

30 Tal como se ha mencionado anteriormente, las partículas de catalizador comprenden
 (a) un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10, preferentemente titanio, de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido,
 35 (b) un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente magnesio,
 (c) opcionalmente un compuesto dador de electrones, y
 (d) opcionalmente un compuesto de aluminio.

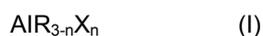
40 Se dan a conocer compuestos y composiciones de catalizadores y condiciones de reacción adecuados para formar dicha partícula de catalizador, en particular en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, incorporándose la totalidad de los cuatro documentos a la presente a título de referencia.

45 Los compuestos de metales de transición adecuados son, en particular, compuestos de metales de transición con metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen Ti, Fe, Co, Ni, Pt, y/o Pd, aunque también Cr, Zr, Ta, y Th, en particular se prefiere el Ti, como TiCl_4 . De entre los compuestos metálicos de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) los preferidos son compuestos de elementos del grupo 2, en particular compuestos de Mg, tales como haluros de Mg, alcóxidos de Mg, etcétera, tal como es sabido para los expertos.

50 En particular, se utiliza un catalizador Ziegler-Natta (preferentemente el metal de transición es titanio y el metal es magnesio), por ejemplo, según se describe en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027.

55 Como compuesto dador de electrones se puede usar cualquier dador conocido en la técnica, aunque el dador es preferentemente un mono- o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo formar este último un complejo estructurado de tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático se puede formar in situ mediante reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un C2-C16 alcohol y/o diol, y es preferentemente ftalato de dioctilo.

60 El compuesto de aluminio es preferentemente un compuesto que tiene la fórmula (I)



en donde

R representa un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10 y más preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono,

X representa halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, especialmente cloro y

n representa 0, 1, 2 ó 3, preferentemente 0 ó 1.

5

Preferentemente, los grupos alquilo tienen entre 1 y 6 átomos de carbono y son grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, preferentemente metilo, etilo, propilo y/o butilo.

10

Son ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio a utilizar de acuerdo con la presente invención etóxido de dietil aluminio, dietóxido de etil aluminio, metóxido de dietil aluminio, propóxido de dietil aluminio, butóxido de dietil aluminio, etóxido de dicloro aluminio, dietóxido de cloro aluminio, etóxido de dimetil aluminio.

15

Otros ejemplos adecuados para los compuestos de aluminio antes definidos son compuestos de tri-(C1-C6)-alquil aluminio, como trietil aluminio, tri iso-butil aluminio, o un compuesto de alquil aluminio que sea portador de entre uno y tres átomos de halógeno como cloro. Se prefiere en particular trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y etóxido de dietil aluminio.

20

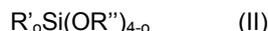
Tal como se ha mencionado anteriormente, los sistemas catalizadores pueden incluir, además de las partículas sólidas de catalizador, cocatalizadores y dador(es) externo(s) según una manera conocida en la técnica.

25

Como cocatalizador convencional se pueden mencionar, por ejemplo, aquellos basados en compuestos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tales como compuestos de aluminio, como compuestos de alquilo de aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilo de aluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Adicionalmente, se pueden usar uno o más dadores externos que se pueden seleccionar típicamente, por ejemplo, de entre silanos o cualesquiera otros dadores externos bien conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos en la técnica y se usan como agente de estereorregulación en la polimerización del propileno. Los dadores externos se seleccionan preferentemente de entre compuestos de hidrocarbiloxi silano y compuestos de hidrocarbiloxi alcano.

30

Los compuestos típicos de hidrocarbiloxi silano tienen la fórmula (II)



en donde

R' es un C₃-C₁₂-hidrocarbilo α- o β-ramificado,

35

R'' un C₁-C₁₂-hidrocarbilo, y

o es un entero de 1 a 3.

40

Son otros ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbiloxi silano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención, difenildimetoxi silano, dicitopentildimetoxi silano, dicitopentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, dicitohexildimetoxi silano, dicitohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano, ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltriethoxi silano, feniltriethoxi silano. De la forma más preferente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (3) es dicitopentil dimetoxi silano o ciclohexilmetil dimetoxi silano.

45

En el catalizador de la invención también es posible incluir otro(s) componente(s) de catalizador(es) diferente(s) a dichos componentes de catalizador.

50

La partícula sólida de catalizador según se define en la presente invención se caracteriza además, preferentemente, porque comprende los sitios catalíticamente activos distribuidos por toda la partícula sólida de catalizador, aunque no en aquellas partes que comprenden inclusiones según se ha definido anteriormente. De acuerdo con la presente invención, esta definición significa que los sitios catalíticamente activos están distribuidos uniformemente por todas las partículas de catalizador, preferentemente que los sitios catalíticamente activos constituyen una fracción sustancial de las partículas sólidas de catalizador de acuerdo con la presente invención. Según realizaciones de la presente invención, esta definición significa que los componentes catalíticamente activos, es decir, los componentes del catalizador,

55

constituyen la parte principal de la partícula de catalizador. Otro requisito de la presente invención es que las partículas sólidas de catalizador comprenden inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos. De forma alternativa o adicional, las inclusiones se pueden definir como inclusiones que están exentas de metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, como Ti, de la tabla periódica (IUPAC), y que están exentas de un compuesto de actínido o lantánido. En otras palabras, las inclusiones no comprenden los materiales activos catalíticos según se define bajo el punto (b) de la reivindicación 1, es decir, no comprenden aquellos compuestos o elementos que se usan para establecer sitios catalíticamente activos. De este modo, en caso de que la partícula sólida de catalizador comprenda compuestos de uno cualquiera de los metales

60

de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, como Ti, de la tabla periódica (IUPAC), o un compuesto de actínido o lantánido, entonces los mismos no están presentes en las inclusiones.

5 Dichas inclusiones están dispersadas preferentemente (de forma uniforme) dentro de las partículas de catalizador. Por consiguiente, la partícula sólida de catalizador se puede considerar también como una matriz en la que están dispersadas las inclusiones, es decir, forman una fase dispersa dentro de la fase de matriz de la partícula de catalizador. La matriz está constituida entonces por los componentes catalíticamente activos según se ha definido anteriormente, en particular por los compuestos de metales de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) (o un compuesto de actínido o lantánido) y los compuestos metálicos de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC).
10 Evidentemente, la totalidad de los otros compuestos catalíticos según se ha definido en la presente invención se pueden constituir adicionalmente en la matriz de las partículas de catalizador en las que están dispersas las inclusiones.

15 Las inclusiones habitualmente constituyen solo una pequeña parte del volumen total de las partículas de catalizador sólidas, es decir, típicamente por debajo del 50% en volumen, más preferentemente menos del 40% en volumen y, en particular el 30% en volumen o menos, el 20% en volumen o menos y, en realizaciones, incluso el 10% en volumen o menos. Un intervalo adecuado está entre el 8 y el 30% en volumen, más preferentemente entre el 10 y el 25% en volumen.

20 En caso de que las inclusiones sean de material sólido, se prefiere en particular que la partícula de catalizador sólida comprenda hasta un 30% en peso de material sólido, más preferentemente hasta un 20% en peso. Se prefiere en particular que la partícula de catalizador sólida comprenda inclusiones que sean material sólido en el intervalo de entre el 1 y el 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 1 y el 20% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 1 y el 10% en peso.

25 Las inclusiones pueden tener cualquier forma deseada, incluyendo formas esféricas así como alargadas y formas irregulares. Las inclusiones de acuerdo con la presente invención pueden tener una forma de tipo placa o pueden ser largas y estrechas, por ejemplo, con la forma de una fibra. La presente invención también prevé formas irregulares de todo tipo. No obstante, las inclusiones típicas son o bien esféricas o bien casi esféricas, o presentan formas de tipo placa. Preferentemente, las inclusiones tienen una forma esférica o por lo menos casi esférica. Debe indicarse que las inclusiones están dentro de las partículas de catalizador, aunque esencialmente no se extienden hasta la superficie de las partículas. De este modo, las inclusiones no están abiertas a la superficie de las partículas de catalizador.

30 Las inclusiones de acuerdo con la presente invención, que no comprenden sitios catalíticamente activos, pueden estar presentes en forma de material sólido, líquidos, huecos vacíos, rellenos parcialmente de forma opcional con un líquido y/o un material sólido, o cualquier combinación de los mismos. En particular se prefiere que las inclusiones sean material sólido y/o huecos vacíos rellenos parcialmente con material sólido. En una realización preferida, las inclusiones son únicamente material sólido. En particular, en el caso en el que se usen materiales sólidos, la forma de las inclusiones se puede determinar sobre la base de la forma del material sólido, o partículas de material sólido utilizadas. La forma de los líquidos, huecos vacíos y huecos vacíos rellenos parcialmente con líquido se determina típicamente según las condiciones del proceso durante la preparación de las partículas sólidas, tal como se expone adicionalmente de forma detallada más adelante.

35 Son ejemplos típicos de materiales sólidos adecuados para formar inclusiones de acuerdo con la presente invención los materiales inorgánicos así como orgánicos, en particular materiales poliméricos orgánicos, siendo ejemplos adecuados los nano-materiales, tales como sílice, montmorillonita, negro de carbón, grafito, zeolitas, alúmina, así como otras partículas inorgánicas, incluyendo nano-perlas de vidrio o cualquier combinación de los mismos. Entre las partículas orgánicas adecuadas, en particular partículas orgánicas poliméricas, se encuentran nano-perlas realizadas a partir de polímeros tales como poliestireno, u otros materiales poliméricos. En cualquier caso, los materiales de las partículas utilizados para proporcionar inclusiones en las partículas sólidas de catalizador deben ser inertes hacia los sitios catalíticamente activos, durante la preparación de las partículas sólidas de catalizador así como durante el uso posterior en reacciones de polimerización. Los materiales sólidos usados para proporcionar inclusiones de acuerdo con la presente invención preferentemente tienen ellos mismos una baja área superficial y más preferentemente son no porosos.

55 En particular se ha descubierto que, en la matriz polimérica de propileno del copolímero de propileno heterofásico, se pueden incorporar cantidades bastante altas de copolímero de propileno elastomérico sin que la misma resulte adherente en caso de que el área superficial y/o la porosidad del material sólido usado sea(n) bastante baja(s).

60 De este modo, las partículas de catalizador de la presente invención comprenderán en particular, de forma preferente comprenderán solamente, inclusiones que sean materiales sólidos que presenten un área superficial por debajo de 500 m²/g, más preferentemente por debajo de 300 m²/g, aún más preferentemente por debajo de 200 m²/g, todavía más preferentemente por debajo de 100 m²/g.

En particular se prefiere que el material sólido no sea una partícula de hidroxicoarbonato de magnesio y aluminio.

En las partículas de catalizador sólidas se pueden introducir en particular líquidos, huecos vacíos y huecos vacíos rellenos parcialmente con líquido, usando líquidos inertes, que preferentemente son inmiscibles con los líquidos y disolventes usados durante la preparación de las partículas de catalizador sólidas de acuerdo con la invención. Estos líquidos además pueden presentar una viscosidad diferente, en comparación con los líquidos utilizados durante la preparación de las partículas de catalizador como disolventes y/o medio de reacción. Son ejemplos adecuados de los mismos los aceites de silicona, los hidrocarburos perfluorados, tales como hidrocarburos que tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 7 y 14 átomos de carbono, siendo un ejemplo particularmente preferido el perfluorooctano. También se pueden utilizar otros líquidos inertes e inmiscibles, incluyendo hidrocarburos parcialmente fluorados, éteres perfluorados (incluyendo poliéteres) y éteres parcialmente fluorados, siempre que estos líquidos sean inertes hacia el componente catalizador y proporcionen inclusiones de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, dichos líquidos se utilizan en combinación con un surfactante adecuado, que estabiliza las inclusiones durante la preparación de las partículas sólidas. Por ejemplo, se pueden usar surfactantes, por ejemplo, surfactantes basados en hidrocarburos (que incluyen hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, de hasta 10.000, interrumpidos opcionalmente con un heteroátomo(s)), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi-, o altamente fluorados que tienen opcionalmente un grupo funcional, o, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que tengan un terminal funcionalizado. También se pueden formar surfactantes haciendo reaccionar un precursor de surfactante que sea portador de por lo menos un grupo funcional con un compuesto que forme parte del disolvente o solución de catalizador y que sea reactivo con dicho grupo funcional. Entre los ejemplos de los precursores de surfactantes se incluyen, por ejemplo, surfactantes conocidos que son portadores de por lo menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de entre -OH, -SH, -NH₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, grupos oxo y/o cualquier reactivo derivado de estos grupos, por ejemplo, hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que sean portadores de uno o más de dichos grupos funcionales.

Las inclusiones de las partículas de catalizador tienen típicamente un tamaño del orden de 100 nm (diámetro más amplio), aunque el tamaño no se limita a este valor específico. La presente invención también contempla inclusiones que tengan tamaños medios de partícula de entre 20 y 500 nm, prefiriéndose los tamaños medios de partícula de entre 20 y 400, y en particular de entre 20 y 200 nm. En particular, se prefieren tamaños medios de partícula de entre 30 y 100 nm. Los tamaños medios de las partículas de líquidos, huecos vacíos, y huecos vacíos rellenos parcialmente con líquido se pueden controlar, en particular, durante la preparación de las partículas sólidas. El tamaño medio de partícula de las inclusiones se puede controlar por medio del tamaño del material sólido utilizado para proporcionar inclusiones, según se ha expuesto anteriormente, en relación con el control de la forma de las inclusiones.

En particular se prefiere que las inclusiones sean material sólido y, más preferentemente, que las inclusiones sean material sólido que presente tamaños medios de partícula por debajo de 100 nm, más preferentemente de entre 10 y 90 nm, todavía más preferentemente de entre 10 y 70 nm.

Preferentemente, las partículas de catalizador de la presente invención se obtienen preparando una solución de uno o más componentes de catalizador, dispersando dicha solución en un disolvente, de manera que la solución de catalizador forme una fase dispersa en la fase continua de disolvente, y solidificando la fase de catalizador para obtener las partículas de catalizador de la presente invención. Las inclusiones de acuerdo con la presente invención se pueden introducir mezclando apropiadamente dicho agente destinado a formar las inclusiones con la solución de catalizador, durante la preparación de la misma o después de la formación de la fase de catalizador, es decir, en cualquier etapa antes de la solidificación de las gotitas de catalizador.

Por consiguiente, en un aspecto, las partículas de catalizador se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

- (a) hacer entrar en contacto los componentes de catalizador según se ha definido anteriormente, es decir, un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) con un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- (b) separar las dos fases y adicionar un agente para generar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos a la fase de catalizador,
- (c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase de catalizador,
- (d) adicionar la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersada,
- (e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada, en la fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada constituye la fase dispersa, y
- (f) solidificar la fase dispersa.

En otra realización, las partículas de catalizador se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

- (a) hacer entrar en contacto, en presencia de un agente para generar las inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos, los componentes de catalizador según se ha definido anteriormente, es decir, un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) con un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- (b) formar una emulsión que comprende una fase de catalizador que comprende dicho agente y una fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador constituye la fase dispersa, y
- (c) solidificar la fase dispersa.

En cualquier etapa antes de la recuperación final del catalizador sólido se pueden añadir componentes de catalizador adicionales, como compuestos de metal del grupo 13, según se ha descrito anteriormente. Además, durante la preparación, se pueden adicionar cualesquiera agentes que potencien la formación de la emulsión. Como ejemplos, se pueden mencionar agentes emulsionantes o estabilizadores de emulsión, por ejemplo, surfactantes, como soluciones de polímeros acrílicos o metacrílicos y agentes minimizadores de turbulencias, como polímeros de alfa-olefina sin grupos polares, como polímeros de alfa-olefinas de entre 6 y 20 átomos de carbono.

Los procesos adecuados para la mezcla incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonidos para mezclar, tal como es sabido por los expertos. Los parámetros del proceso, tales como el tiempo de mezcla, la intensidad de la mezcla, el tipo de mezcla, la potencia utilizada para la mezcla, tales como la velocidad del mezclador o la longitud de onda de los ultrasonidos utilizados, la viscosidad de la fase de disolvente, aditivos utilizados, tales como surfactantes, etcétera, se usan para ajustar el tamaño de las partículas de catalizador así como el tamaño, la forma, la cantidad y la distribución de las inclusiones dentro de las partículas de catalizador.

A continuación se exponen en líneas generales métodos particularmente adecuados para preparar las partículas de catalizador de la presente invención.

La solución o fase de catalizador se puede preparar de cualquier manera adecuada, por ejemplo, haciendo reaccionar los diversos compuestos precursores del catalizador en un disolvente adecuado. En una realización, esta reacción se lleva a cabo en un disolvente aromático, preferentemente tolueno, de manera que la fase de catalizador se forma in situ y se separa de la fase de disolvente. A continuación, estas dos fases se pueden separar, y a la fase de catalizador se le puede adicionar un agente para formar las inclusiones. Después de someter esta mezcla de fase de catalizador y agente destinado a proporcionar las inclusiones a un proceso de dispersión adecuado, por ejemplo, mediante mezcla mecánica o aplicación de ultrasonidos, con el fin de preparar una dispersión del agente proveedor de inclusiones en la fase de catalizador, esta mezcla (que puede ser una dispersión de agente sólido proveedor de inclusiones en la fase de catalizador formando una microsuspensión o una microemulsión de gotitas de un agente líquido proveedor de inclusiones en la fase de catalizador) se puede volver a adicionar a la fase de disolvente o a un disolvente nuevo, para formar nuevamente una emulsión de la fase dispersa de catalizador en la fase continua de disolvente. La fase de catalizador, que comprende el agente proveedor de inclusiones, habitualmente está presente en esta mezcla en forma de pequeñas gotitas, que se corresponden en cuanto a forma y tamaño aproximadamente con las partículas de catalizador a preparar. Dichas partículas de catalizador, que comprenden las inclusiones, a continuación se pueden formar y recuperar de una manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas de catalizador mediante etapas de calentamiento y separación (para recuperar las partículas de catalizador). En relación con esto, se hace referencia a la descripción de las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027 que dan a conocer condiciones de reacción adecuadas. Esta exposición se incorpora a la presente a título de referencia. Las partículas de catalizador obtenidas se pueden someter adicionalmente a otras etapas de post-procesado, tales como lavado, estabilización, prepolimerización, antes del uso final en procesos de polimerización.

Una alternativa al método expuesto anteriormente en líneas generales para preparar las partículas de catalizador de la presente invención, en particular adecuada para un método que utiliza agentes sólidos proveedores de inclusiones, es un método en el que el agente proveedor de inclusiones ya se introduce en el comienzo del proceso, es decir, durante la etapa de formación de la solución de catalizador/fase de catalizador. Una secuencia de etapas de este tipo facilita la preparación de las partículas de catalizador puesto que la fase de catalizador, después de la formación, no se debe separar de la fase de disolvente para la mezcla con el agente proveedor de inclusiones.

En las solicitudes internacionales antes mencionadas WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que se incorporan a la presente a título de referencia, se dan a conocer condiciones del método adecuadas para la preparación de la fase de catalizador, la mezcla con la fase de disolvente, aditivos adecuados para ello, etcétera.

Tal como es deducible a partir de los ejemplos anteriores y de los siguientes, la presente invención permite la preparación de partículas novedosas de catalizador que comprenden inclusiones que son de material sólido según se

define en las reivindicaciones. El tamaño, la forma, la cantidad y la distribución de las mismas dentro de las partículas de catalizador se pueden controlar por medio de los agentes destinados a proporcionar inclusiones utilizados y de las condiciones del proceso, en particular, en las condiciones de mezcla expuestas anteriormente en líneas generales.

5 Por otra parte, la presente invención se refiere también al uso de las partículas de catalizador sólidas antes definidas, para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico, en particular para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico según se ha definido en la presente invención.

10 El sistema catalizador antes definido que comprende las partículas de catalizador sólidas se usa – según se ha expuesto anteriormente – en un proceso para la fabricación de copolímero de propileno heterofásico.

15 El proceso comprende por lo menos dos fases, produciéndose en la primera fase la matriz polimérica de propileno en presencia del sistema catalizador según se define en la presente invención. En la segunda fase, el copolímero de propileno elastomérico se polimeriza en presencia de la matriz polimérica de propileno. Preferentemente también en la segunda fase, está presente el sistema catalizador según se define en la presente invención.

Se prefiere en particular que el proceso de la invención comprenda únicamente las dos fases según se define en la presente invención, es decir, el proceso no comprende fases adicionales en las cuales se producen otros polímeros.

20 La primera fase puede comprender por lo menos un reactor de suspensión, preferentemente un reactor de bucle, y opcionalmente por lo menos un reactor de fase gaseosa, típicamente uno o dos reactor(es) de fase gaseosa. El reactor de suspensión puede ser un reactor de masa (*bulk reactor*), en donde el medio de reacción es propileno. La segunda fase comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa, típicamente 1 ó 2 reactor(es) de fase gaseosa, al(a los) que en ocasiones se le(s) denomina(n) también reactor de fase de caucho.

25 También es posible que la primera fase comprenda solamente un reactor de masa, en donde se forma la matriz polimérica de propileno, y el primer reactor de fase gaseosa actúa como un reactor de fase de caucho (la segunda fase). No obstante, es más habitual que la primera fase comprenda un reactor de bucle, es decir, un reactor de masa (*bulk reactor*), y un reactor de fase gaseosa.

30 Preferentemente, las condiciones de polimerización para el reactor de suspensión de la primera fase pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de entre 40 y 110°C, preferentemente entre 60 y 90°C,
- la presión está dentro del intervalo de entre 20 y 80 bares, preferentemente entre 30 y 60 bares,
- 35 - se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida de por sí.

La mezcla de reacción del reactor de suspensión (de masa) (*bulk*) se transfiere opcionalmente al reactor de fase gaseosa de la polimerización de la primera fase. Las condiciones de polimerización en el reactor de fase gaseosa pueden ser las siguientes:

- 40 - la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 y 130°C, preferentemente entre 65 y 100°C, y todavía más preferentemente entre 70 y 85°C,
- la presión está dentro del intervalo de entre 5 y 50 bares, preferentemente entre 15 y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida de por sí.

45 Las condiciones de polimerización en el reactor de fase gaseosa de caucho (la segunda fase) pueden ser las mismas que en el reactor de fase gaseosa de la primera fase.

Los monómeros usados en las fases de polimerización dependen del copolímero de propileno heterofásico deseado. Además, las cantidades de comonómeros alimentados a los diversos reactores usados se ajustan para lograr el copolímero de propileno heterofásico deseado.

50 Por ejemplo, la matriz polimérica de propileno puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero (aleatorio) de propileno. En el primer caso, únicamente se alimenta propileno al(a los) reactor(es) de la primera fase. No obstante, en caso de que, como matriz, se desee un copolímero (aleatorio) de propileno, también se alimentan monómeros adicionales además de propileno, por ejemplo, α -olefina(s) de etileno y/o superiores, es decir, α -olefina(s) C4 a C12, más preferentemente α -olefina(s) C4-C8. Preferentemente, en caso de que la matriz sea un copolímero (aleatorio) de propileno, como comonómero se usa etileno y/o 1-buteno.

60 La matriz que es un copolímero (aleatorio) de propileno se puede producir en la primera fase que comprende por lo menos dos reactores, es decir, un reactor de suspensión y un reactor de fase gaseosa. Un sistema de dos reactores de este tipo permite producir una matriz de carácter multimodal con respecto al contenido de etileno así como con respecto – si se desea – a la distribución de pesos moleculares. Dicho procedimiento es bien conocido en la técnica. Por consiguiente, para una matriz que sea un copolímero (aleatorio) de propileno, se prefiere que el contenido de

comonómeros, en particular, el contenido de etileno, del copolímero aleatorio de propileno producido en el reactor de suspensión sea menor que el 6,0% en peso, más preferentemente menor que el 5,0 en peso.

5 Por consiguiente, en el reactor de suspensión no se alimenta necesariamente un comonómero. En tal caso, en el reactor de suspensión se obtiene un homopolímero de propileno. No obstante, en tales circunstancias, por lo menos en el reactor de fase gaseosa de la primera fase debe haber presente un comonómero para obtener un copolímero de propileno (aleatorio) como matriz de acuerdo con esta invención.

10 De este modo, se valora que el contenido de comonómero, tal como etileno, producido en el reactor de fase gaseosa, con independencia de lo que se produzca en el reactor de suspensión, esté por debajo del 12% en peso, preferentemente por debajo del 10% en peso. Puede indicarse que también es posible producir en la primera fase una matriz de homopolímero o un homopolímero en la etapa de suspensión y un copolímero de propileno (aleatorio) en la fase gaseosa, o viceversa. Preferentemente, la matriz producida en la primera fase es un copolímero de propileno (aleatorio).

15 La alimentación de comonómeros a la primera fase que comprende un reactor de bucle y de fase gaseosa se ajusta para obtener un copolímero aleatorio de propileno final como matriz con un contenido de comonómero, tal como etileno, preferentemente menor que el 8,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 5,0 y el 8,0% en peso.

20 En la segunda fase, la parte de caucho (copolímero de propileno elastomérico) del copolímero de propileno heterofásico se forma en presencia de la matriz polimérica de propileno de la primera fase polimerizando propileno con etileno y/u otra α -olefina superior, α -olefina C₂ a C₁₀. Preferentemente, la α -olefina – excepto el propileno el cual debe estar presente – se selecciona del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico comprende por lo menos propileno y etileno, y puede comprender una α -olefina adicional según se define en este párrafo. No obstante, en particular se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico comprenda, más preferentemente que consista en, propileno y etileno como únicas unidades polimerizables. De este modo, el etileno y el propileno se usan como los únicos monómeros para obtener un caucho de etileno-propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico.

30 En función de las cantidades de todos los monómeros usados en las dos fases, el copolímero de propileno heterofásico se puede personalizar para diferentes fines. Por ejemplo, el proceso de la invención resulta en particular adecuado para producir un copolímero de propileno heterofásico con cantidades bastante altas de copolímero de propileno elastomérico dentro de la matriz. Evidentemente, el presente proceso también resulta adecuado para producir copolímero de propileno heterofásico con cantidades “convencionales” de copolímero de propileno elastomérico. En todos los casos, se obtiene un material que es menos adherente en comparación con los equivalentes de polímero heterofásico producidos con sistemas catalizadores que constituyen el estado de la técnica para estos procesos.

35 Por consiguiente, el proceso de la invención conduce a un copolímero de polipropileno heterofásico que comprende por lo menos un 40% en peso, más preferentemente por lo menos un 55% en peso, todavía más preferentemente un 60% en peso de matriz polimérica de propileno. El límite superior puede ser de hasta el 80% en peso, igual que hasta el 75% en peso. En algunas realizaciones, los intervalos preferibles para el componente matricial son entre el 40 y el 80% en peso, por ejemplo, entre el 45 y el 80% en peso, tal como entre el 45 y el 75% en peso. Además, en algunas realizaciones alternativas adicionales puede que se desee entre un 50 y un 80% en peso, o incluso entre un 50 y un 70% en peso de matriz. No obstante, tal como se ha expuesto anteriormente, el proceso de la invención resulta en particular adecuado para producir un copolímero de propileno heterofásico con cantidades bastante altas de la parte de caucho, lo cual significa, en tal caso, que la cantidad de matriz es comparativamente baja. Por consiguiente, en una realización alternativa, la cantidad de la matriz polimérica de propileno en el copolímero de propileno heterofásico está por debajo del 65% en peso, preferentemente por debajo del 55% en peso, todavía más preferentemente por debajo del 50% en peso.

50 La cantidad de la parte de caucho (copolímero de propileno elastomérico) dentro del copolímero de propileno heterofásico puede ser de hasta el 60% en peso, más preferentemente hasta el 55% en peso, todavía más preferentemente hasta el 45% en peso. El límite inferior puede ser por lo menos un 20% en peso, más preferentemente por lo menos un 25% en peso. En algunas realizaciones, los intervalos preferibles de la parte de caucho (copolímero de propileno elastomérico) son de entre el 20 y el 60% en peso, por ejemplo entre el 20 y el 55% en peso, tal como entre el 25 y el 55% en peso. Además, en algunas realizaciones alternativas adicionales puede que se deseen entre un 20 y un 50% en peso, o incluso entre un 30 y un 50% en peso de caucho.

60 El contenido de comonómeros en el copolímero de propileno elastomérico es de forma deseable relativamente alto, es decir, hasta un 70,0% en peso, más preferentemente hasta un 60,0% en peso, todavía más preferentemente hasta un 55% en peso. Por consiguiente, un intervalo preferido para el contenido de comonómero, como etileno, es de entre el 12,0 y el 70,0% en peso, más preferentemente entre el 20,0 y el 60,0% en peso, todavía más preferentemente entre el 25,0 y el 55,0% en peso. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico es un caucho de etileno-propileno (EPR), en particular con un contenido de etileno según se define en este párrafo.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico comprende solamente la matriz y la fase de caucho según se define en la presente invención, es decir, no comprende otros componentes poliméricos.

5 Tal como se ha expuesto varias veces en la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico de esta invención está caracterizado por una sorprendente baja adherencia. Esto se cumple para todos los tipos de copolímero de propileno heterofásico, es decir, con una cantidad bastante baja de fase elastomérica, aunque es en particular reseñable para productos que tienen una cantidad bastante alta de fase elastomérica (véase la Figura 1). La adherencia reducida se logra debido al hecho de que el copolímero de propileno elastomérico está incrustado esencialmente en
10 poros o cavidades dentro de la matriz que no tienen ningún contacto con la superficie. Esta estructura específica de las partículas de copolímero de propileno heterofásico viene provocada por el efecto denominado de duplicación. Debido a este efecto de duplicación, la morfología de las partículas de la matriz de propileno está también en correlación con la morfología de las partículas del catalizador, lo cual posibilita que el material elastomérico se incruste en el interior de las partículas poliméricas de la matriz. Las áreas de las partículas de catalizador que constituyen la fase matricial que comprende los sitios catalíticamente activos encuentra su correlación en las partículas del producto en áreas del
15 polímero, mientras que las inclusiones de las partículas de catalizador dan origen a huecos vacíos dentro de las partículas del producto. Por consiguiente, la morfología de las partículas de catalizador determina la morfología del producto, de manera que las morfologías deseadas del producto ya se pueden ajustar/controlar durante la preparación de las partículas de catalizador.

20 El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 minutos del polímero descargado a través de una matriz definida, bajo condiciones especificadas de temperatura y presión, y la medición de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230°C). Por consiguiente, se
25 prefiere que, en la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico tenga un MFR₂ (230°C) en el intervalo de entre 0,3 y 2.000 g/10 minutos, preferentemente entre 0,03 y 1.000 g/10 minutos, de la forma más preferente entre 0,2 y 400 g/10 minutos.

La presente invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos.

30 Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

35 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140°C. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

El MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

45 El **contenido de etileno**, en particular de la matriz, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se prepara por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm). Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por ¹³C-NMR.

50 El **contenido de una cualquiera de las α-olefinas C4 a C20** se determina con ¹³C-NMR; bibliografía; "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

55 **Temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c, y grado de cristalinidad:** medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

60 **Fracción soluble en xileno (XS) y fracción amorfa (AM)**

2,0 g de polímero se disuelven 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 que se asiente durante 30 minutos a 25±0,5°C. La solución se filtra con un filtro de papel en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

5 m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_1 = peso de residuo (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 volumen de muestra analizada (ml)

10 La solución del segundo matraz de 100 ml se trata con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra y se seca en un horno de vacío a 90°C.

$$AM\% = (100 \times m_2 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

15 m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_2 = peso de precipitado (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 volumen de muestra analizada (ml)

20 **Fluxibilidad.** 90 g de polvo de polímero y 10 ml de xileno se mezclaron en un frasco de vidrio cerrado y se agitaron a mano durante 30 minutos. Después de esto, el frasco se dejó reposar durante 1,5 hora adicional al mismo tiempo que se agitaba a mano de forma ocasional. Se midió la fluxibilidad dejando que esta muestra fluyera a través de un embudo a temperatura ambiente. El tiempo que tarda la muestra en fluir a través de dicho embudo es una medición de la adherencia. El promedio de 5 determinaciones independientes se definió como la fluxibilidad. Las dimensiones del embudo se pueden deducir a partir de la figura 2.

25

Porosidad: BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas al vacío.

30 **Área superficial:** BET con gas N₂ ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas al vacío.

El **tamaño medio de las partículas** se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; la partícula tiene un tamaño por debajo de 100 nm según microscopia electrónica de transmisión.

35 La **densidad aparente BD** se mide según la ASTM D 1895

Determinación de cantidades de Ti y Mg en el catalizador

40 La determinación de cantidades de Ti y Mg en los componentes de los catalizadores se realiza usando la ICP. Como patrones diluidos se usan soluciones patrón de Ti y Mg de 1.000 mg/l (los patrones diluidos se preparan a partir de soluciones patrón de Ti y Mg, agua destilada y HNO₃ de manera que contengan la misma concentración de HNO₃ que las soluciones de muestras de catalizador).

45 Entre 50 y 100 mg del componente de catalizador se pesan en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se adicionan 5 ml de HNO₃ concentrado (calidad Suprapur) y algunos mililitros de agua destilada. La solución resultante se diluye con agua destilada hasta la marca en un matraz de medición de 100 ml, enjuagando el vial cuidadosamente. Una muestra líquida del matraz de medición se filtra usando un filtro de 0,45 µm para el alimentador de muestras del equipo de ICP. Las concentraciones de Ti y Mg en las soluciones de muestra se obtienen a partir de la ICP como mg/l.

50 Se calculan porcentajes de los elementos en los componentes de los catalizadores usando la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje (\%)} = (A \cdot V \cdot 100\% \cdot V \cdot 1.000^{-1} \cdot m^{-1}) \cdot (V_a \cdot V_b^{-1})$$

en donde

A = concentración del elemento (mg/l)

V = volumen de muestra original (100 ml)

55 m = peso de la muestra del catalizador (mg)

V_a = volumen de la solución patrón diluida (ml)

V_b = volumen de la solución patrón de 1.000 mg/l usada en la solución patrón diluida (ml)

Determinación de cantidades de dadores en los componentes del catalizador

60

La determinación de las cantidades de dadores en los componentes del catalizador se realiza usando una HPLC (detector de UV, RP-8 columnas, 250 mm x 4 mm). Para preparar soluciones patrón se usan compuestos dadores puros.

Entre 50 y 100 mg del componente del catalizador se pesa en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se adicionan 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de muestra se sonica entre 5 y 10 minutos en un baño de ultrasonidos. La suspensión de acetonitrilo se diluye apropiadamente y se filtra una muestra líquida usando un filtro de 0,45 µm en el vial de muestras del instrumento de HPLC. A partir de la HPLC se obtienen alturas de los picos.

5

Usando la siguiente ecuación se calcula el porcentaje de dador en el componente del catalizador:

$$\text{Porcentaje (\%)} = A_1 \cdot c \cdot V \cdot A_2^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 0,1\%$$

en donde

A_1 = altura del pico de la muestra

10 c = concentración de la solución patrón (mg/l)

V = volumen de la solución de muestra (ml)

A_2 = altura del pico del patrón

m = peso de la muestra (mg)

15 2. Preparación de los ejemplos:

Ejemplo 1: preparación de un complejo de Mg soluble

20 Se preparó una solución de complejo de magnesio adicionando, con agitación, 55,8 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}) a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 20°C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C y se mantuvo a ese nivel, durante 30 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción. A continuación, se adicionaron 5,50 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo y se continuó agitando la mezcla de la reacción a 60°C durante otros 30 minutos. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente, se obtuvo una solución amarilla.

25

Ejemplo 2: catalizador con estructura de poros internos

30 24 kg de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de acero de 90 l. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se adicionó una mezcla de nanopartículas de SiO₂ de 0,190 kg (tamaño medio de las partículas 80 nm; área superficial 440 m²/g; densidad aparente 0,063 g/cm³) y 21,0 kg de complejo de Mg, durante un periodo de dos horas. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 35°C.

35 A continuación, a la mezcla de la reacción se le adicionaron a temperatura ambiente 4,5 kg de n-heptano y 1,05 l de Viscoplex[®] 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y la agitación se mantuvo a esa temperatura durante otros 60 minutos.

40 A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente hasta 90°C durante un periodo de 60 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación. Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a un lavado con una mezcla de 0,244 l de una solución al 30% en tolueno de dicloruro de dietil aluminio y 50 kg de tolueno durante 110 minutos a 90°C, 30 kg de tolueno durante 110 minutos a 90°C, 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 50°C, y 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 25°C.

45 Finalmente, al reactor se le adicionaron 4,0 kg de aceite blanco (Primol 352; viscosidad a 100 °C de 8,5 mm²/s; densidad a 15 °C de 0,87 g/ml). La suspensión oleosa obtenida se agitó durante unos 10 minutos adicionales a temperatura ambiente antes de transferir el producto a un recipiente de almacenamiento.

De la suspensión oleosa se analizó un contenido de sólidos del 23,4% en peso.

50 Ejemplo 3: partículas de catalizador compactas – sin poros internos

Igual que en el ejemplo 2, pero no se adicionaron nano-partículas de SiO₂ al complejo de Mg.

Ejemplo 4: catalizador con estructura de poros internos

55 19,5 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se le adicionaron 32,0 g del complejo de Mg durante un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 30°C.

60 A continuación se adicionaron 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex[®] 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y después de una agitación de 5 minutos a temperatura ambiente, se adicionó una suspensión de nanopartículas de SiO₂ de 0,4 g (tamaño medio de las partículas 80 nm; área superficial 440 m²/g; densidad aparente 0,063 g/cm³) en 10,0 ml de n-heptano. La agitación se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente a 90°C durante un periodo de 20 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación.

5 Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a un lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietil aluminio y 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, el sólido se secó a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo sensible al aire.

10 **Ejemplo 5:** catalizador con estructura de poros internos

19,5 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de vidrio de 300 ml, equipado con un agitador mecánico. La velocidad de la mezcla se ajustó a 170 rpm. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se le adicionaron 32,0 g del complejo de Mg durante un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 30°C.

A continuación se adicionaron 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex[®] 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y después de 5 minutos agitando a temperatura ambiente, se adicionó una suspensión de nanopartículas de Al₂O₃ de 0,6 g (tamaño medio de las partículas 60 nm; área superficial 25 m²/g; densidad aparente 0,52 g/cm³) en 10,0 ml de n-heptano. La agitación se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente a 90°C durante un periodo de 20 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación.

25 Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietil aluminio y 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, el sólido se secó a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo sensible al aire.

30 **Ejemplo 6:**

Todos los materiales sin procesar estaban esencialmente exentos de agua y aire, y todas las adiciones de material al reactor y las diferentes etapas se efectuaron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en propileno fue menor que 5 ppm.

La polimerización se efectuó en un reactor de 5 litros, el cual se calentó, se sometió a vacío y se purgó con nitrógeno antes de ponerlo en uso. Se mezclaron 276 µl de TEA (tri etil Aluminio, de Witco, usado tal como se recibió), 47 µl de Dador (diciclo pentil dimetoxi silano, de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno) y los mismos se dejaron reaccionar durante 5 minutos. La mitad de la mezcla se adicionó al reactor y la otra mitad se mezcló con 14,9 mg de catalizador Ziegler Natta altamente activo y estereoespecífico del ejemplo 2. Después de aproximadamente 10 minutos, al reactor se le adicionó la mezcla de catalizador ZN/TEA/D dador/pentano. La relación molar de Al/Ti era 250 y la relación molar de Al/Do era 10. Al reactor se le adicionaron 200 mmol de hidrógeno y 1.400 g. La temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente a 80°C durante 16 minutos. La reacción se detuvo, después de 30 minutos a 80°C, evaporando (*flashing out*) el monómero que no había reaccionado. Finalmente, el polvo polimérico se extrajo del reactor y se analizó y se sometió a prueba. El MFR del producto fue de 6. En la tabla 3 se observan los otros detalles del polímero. El resultado de la prueba de flexibilidad fue 1,9 segundos.

50 **Ejemplo 7:**

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, aunque después de haber evaporado (*flashed out*) el propileno que no había reaccionado, tras la etapa de polimerización en masa, se continuó con la polimerización en fase gaseosa (fase de caucho). Después de la fase en masa, el reactor se presurizó hasta 5 bares y se purgó tres veces con una mezcla de etileno/propileno 0,75 mol/mol. Se adicionaron 200 mmol de hidrógeno, y la temperatura se incrementó a 80°C, y la presión con la mezcla antes mencionada de etileno/propileno hasta 20 bares durante 14 minutos. Se siguió el consumo de etileno y propileno a partir de balanzas. La reacción se dejó continuar hasta que se habían alimentado hacia el reactor en total 403 g de etileno y propileno. El MFR del producto final fue 2,8 y la XS fue 43,5% en peso. El polvo polimérico no presentó prácticamente adherencia, lo cual se observa también en la buena flexibilidad. El resultado de la prueba de flexibilidad fue 5,1 segundos. En la tabla 3 se observan otros detalles.

Ejemplo 8:

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 4. El producto presentó un MFR 8,4 y una XS 1,5. En la tabla 3 se observan otros detalles. El resultado de la prueba de fluxibilidad fue 2,0 segundos.

5 **Ejemplo 9:**

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, la reacción se continuó en fase gaseosa tal como se ha descrito en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 411 g de etileno y propileno.

El MFR del producto fue 3,9 y la XS 43,3% en peso. El polvo presentaba una buena fluxibilidad. El resultado de la prueba de fluxibilidad fue 6,7 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

15 **Ejemplo 10**

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 437 g de etileno y propileno.

El MFR del producto fue de 3,6 y la XS del 47,8% en peso. El polvo presentaba una ligera adherencia. El resultado de la prueba de fluxibilidad fue de 11,6 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

25 **Ejemplo 11:**

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 5.

El MFR del producto fue de 9,3 y la XS fue del 1,6% en peso. El resultado de la prueba de fluxibilidad fue de 3,0 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 12:

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 11, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa tal como se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 250 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 445 g de etileno y propileno.

El MFR del producto fue de 3,3 y la XS fue del 48,8% en peso. El polvo polimérico era de flujo libre y el resultado de la prueba de fluxibilidad fue de 6,0 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 13: ejemplo comparativo

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usó el catalizador descrito en el ejemplo 3. Este catalizador no contiene nanopartículas.

El MFR del producto fue de 8,9 y la XS del 1,2% en peso. En la tabla 3 se muestran los otros detalles.

Ejemplo 14: ejemplo comparativo

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 90 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 243 g de etileno y propileno.

El MFR del producto fue de 5,1 y la XS fue del 25,6% en peso. El polvo polimérico presentaba bastante adherencia ya en este nivel bajo de caucho y el resultado de la prueba de fluxibilidad fue de 11,4 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

60 **Ejemplo 15: ejemplo comparativo**

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de

hidrógeno de 250 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 312 g de etileno y propileno.

5 El MFR del producto fue de 4,3 y la XS fue del 34,9% en peso. El polvo polimérico presentaba tanta adherencia que no resultó posible medir la fluxibilidad. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Tabla 1: propiedades de las partículas de catalizador

		Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5
Ti	[% peso]	2,56	3,81	3,90	2,29
Mg	[% peso]	11,6	11,4	12,5	7,06
DOP	[% peso]	22,7	24,4	26,7	28,1
Nanopartículas	[% peso]	7,4	-	8,9	5,1
d ₅₀	[µm]	25,6	21,9	34,5	29,7
Media	[µm]	25,60	20,2	35,4	32,9
Área superficial*	[m ² /g]	13,0	<5	<5	<5
Porosidad	[ml/g]	0,09	-	0,0	0,0

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m²/g

10 **Homopolimerización de prueba con catalizadores de los ejemplos 2 a 5**

15 La polimerización en masa del propileno se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado de 5 l. Se mezclaron y se dejaron reaccionar durante 5 minutos aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) como co-catalizador, cerca de 0,12 ml de ciclohexil metil dimetoxi silano (CMMS) como dador externo y 30 ml de n-pentano. A continuación, la mitad de la mezcla se adicionó al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Después de 5 minutos adicionales, la mezcla de catalizador/TEA/dador/n-pentano se adicionó al reactor. La relación molar de Al/Ti fue de 250 mol/mol y la relación molar de Al/CMMS fue de 10 mol/mol. Se introdujeron en el reactor 70 mmol de hidrógeno y 1.400 g de propileno, y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización de 80°C. El tiempo de polimerización después de llegar a la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, tras lo cual el polímero formado se extrajo del reactor.

Tabla 2: resultados de la homopolimerización

		Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5
Actividad	[kg PP/g cat* 1h]	34,2	31,9	30,5	33,7
XS	[% peso]	1,3	1,6	1,4	1,5
MFR	[g/10 min]	7,4	8,0	6,8	5,4
Densidad aparente	[kg/m ³]	517	528	510	390
área superficial*	[m ² /g]	<5	<5	<5	<5
Porosidad	[ml/g]	0,0	-	0,0	0,0

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m²/g

Tabla 3: resultados de la polimerización

		Ej 6	Ej 7	Ej 8	Ej 9	Ej 10	Ej 11	Ej 12
Cantidad cat	[mg]	14,9	11,7	11,7	12,8	12,7	11,7	12,5
Polimerización en masa								
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo	[min]	30	30	30	30	30	30	30
Polimerización de fase gaseosa								
Hidrógeno	[mmol]	-	200	-	180	180	-	250
Tiempo	[min]	-	45	-	53	61	-	50
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,75	-	0,75	0,75	-	0,75
Etileno alimentado total	[g]	-	135	-	134	144	-	148
Propileno alimentado total	[g]	-	268	-	277	293	-	297
Rendimiento	[g]	404	608	274	590	606	285	625
Producto polimérico								
Etileno en polímero	[% peso]	-	16,7	-	17,3	19,1	-	19,8
XS	[% peso]	0,8	43,5	1,5	44,3	47,8	1,6	48,8
AM	[% peso]	-	42,8	-	43,5	46,2	-	48,3
Etileno en AM	[% peso]	-	32,8	-	35,7	34,7	-	30
Mw de AM/1.000	[g/mol]	-	230	-	217	226	-	250
MFR	[g/10min]	6	2,8	8,4	3,9	3,6	9,3	3,3
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,8	163,8	164,6	162,6	163,8	162,8
Cristalinidad	[%]	55	27	53	27	25	54	24
Promedio de flujo	[s]	1,9	5,1	2,0	6,7	11,6	3,0	6,0

Tabla 4: resultados de la polimerización de los ejemplos 13 a 15

		Ej 13 Comp	Ej 14 Comp	Ej 15 Comp
Cantidad cat	[mg]	16,5	16,5	16,5
Polimerización en masa				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Tiempo	[min]	30	30	30
Polimerización de fase gaseosa				
Hidrógeno	[mmol]	-	90	90
Tiempo	[min]	-	21	32
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,75	0,75
Etileno alimentado total	[g]	-	79	106
Propileno alimentado total	[g]	-	164	206
Rendimiento	[g]	299	436	519
Producto polimérico				
Etileno en polímero	[% peso]	-	10,7	13,9
XS	[% peso]	1,2	25,6	34,9
AM	[% peso]	-	25	34
Etileno en AM	[% peso]	-	36	37,1
Mw de AM/1.000	[g/mol]	-	270	271
MFR	[g/10min]	8,9	5,1	4,3
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,2	163,9
Cristalinidad	[%]	48	37	34
Promedio de flujo	[s]	1,6	11,4	demasiado adherente

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la fabricación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico que comprenden una matriz polimérica de propileno y por lo menos un 20,0% en peso de un copolímero de propileno elastomérico, comprendiendo dicho proceso las etapas de
 - (a) en una primera fase, formar una matriz polimérica de propileno en por lo menos un reactor de suspensión y opcionalmente en por lo menos un reactor de fase gaseosa,
 - (b) en una segunda fase, formar en por lo menos un reactor de fase gaseosa, un copolímero de propileno elastomérico copolimerizando propileno con etileno y/o con otra α -olefina en presencia de dicha matriz,
 en donde, por lo menos en la primera fase, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador en forma de partículas sólidas, dichas partículas
 - (i) tienen un área superficial menor que $20 \text{ m}^2/\text{g}$
 - (ii) comprenden un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,
 - (iii) comprenden un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 - (iv) comprenden inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que las partículas son esféricas.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que las inclusiones están exentas
 - (a) de compuestos de metales de transición, que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y
 - (b) de compuestos de actínido o lantánido.
- 25 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas tienen una porosidad menor que $1,0 \text{ ml/g}$.
- 30 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas tienen un tamaño medio de partícula de entre 5 y $200 \mu\text{m}$.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las inclusiones están distribuidas uniformemente dentro de las partículas.
- 35 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las inclusiones se seleccionan del grupo consistente en
 - (a) huecos vacíos, llenados parcialmente de forma opcional con un material líquido y/o sólido,
 - (b) líquidos,
 - (c) material sólido, y
 - (d) mezclas de (a) a (c).
- 40 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material sólido se selecciona de entre materiales inorgánicos y materiales poliméricos orgánicos.
- 45 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las inclusiones, en particular el material sólido, tienen(tiene) un tamaño de partícula por debajo de 200 nm , preferentemente por debajo de 100 nm .
- 50 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material sólido tiene un área superficial por debajo de $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las partículas sólidas comprenden entre un 8 y un 30% en volumen de inclusiones, basándose en el volumen total de las partículas.
- 55 12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las partículas sólidas comprenden no más de un 30,0% en peso, más preferentemente entre un 1,0 y un 30,0% en peso, de inclusiones que son material sólido.
- 60 13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que las partículas comprenden un compuesto dador de electrones interno.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que las partículas se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de:
- 5 (a) hacer entrar en contacto por lo menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con por lo menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- 10 (b) separar las dos fases y adicionar un agente destinado a generar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos a la fase de catalizador,
- (c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase de catalizador,
- (d) adicionar la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersada,
- (e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada, en la fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada constituye la fase dispersa, y
- 15 (f) solidificar la fase dispersa.
16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que las partículas se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de:
- 20 (a) hacer entrar en contacto, en presencia de un agente destinado a generar las inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos, por lo menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con por lo menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- 25 (b) formar una emulsión que comprende una fase de catalizador que comprende dicho agente y una fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador constituye la fase dispersa, y
- (c) solidificar la fase dispersa.
17. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el sistema catalizador comprende adicionalmente co-catalizador(es) y/o dador(es) externo(s) y/u opcionalmente activador(es).
- 30 18. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el sistema catalizador según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 está presente en la primera y la segunda fases del proceso.
- 35 19. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el copolímero de propileno heterofásico es no adherente.
20. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el contenido de copolímero elastomérico del copolímero de propileno heterofásico es por lo menos un 25,0% en peso.
- 40 21. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que el contenido de comonomeros del copolímero de propileno heterofásico es por lo menos de un 15,0% en peso, preferentemente por lo menos de un 20,0% en peso, más preferentemente por lo menos de un 25,0% en peso.
- 45 22. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la primera fase se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 y 110°C y/o a una presión de entre 20 y 80 bares.
23. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la segunda fase se lleva a cabo a una temperatura de entre 50 y 130°C y/o a una presión de entre 5 y 50 bares.
- 50 24. Uso de un componente de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de una composición de copolímero de propileno heterofásico.
25. Copolímero de propileno heterofásico obtenible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 23.

FIGURAS

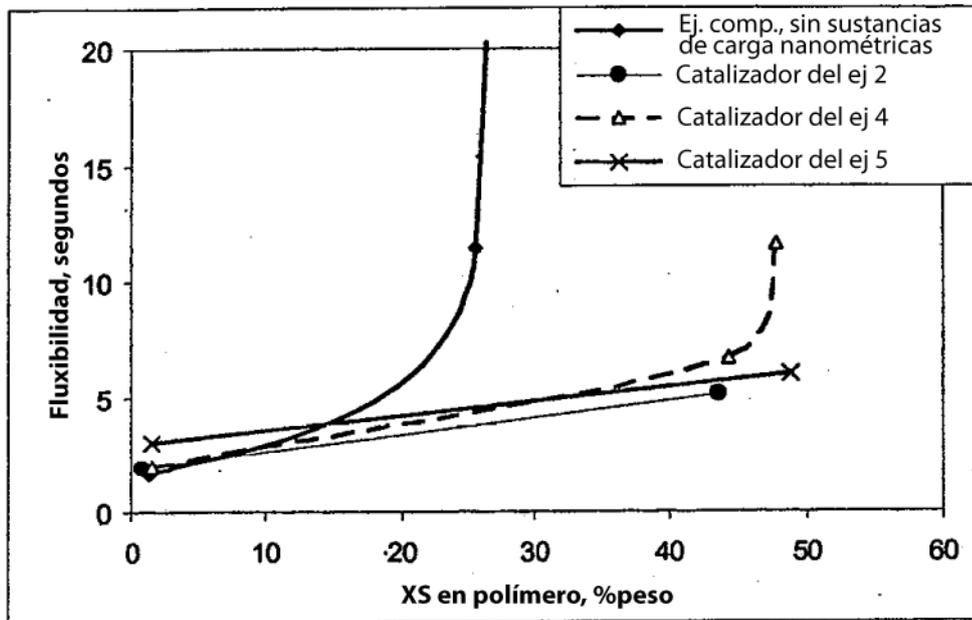


Figura 1: La flexibilidad se midió dejando que 90 g de polvo polimérico fluyesen a través de un embudo. El tiempo que tarda la muestra en fluir a través del mismo es una medición de la adherencia.

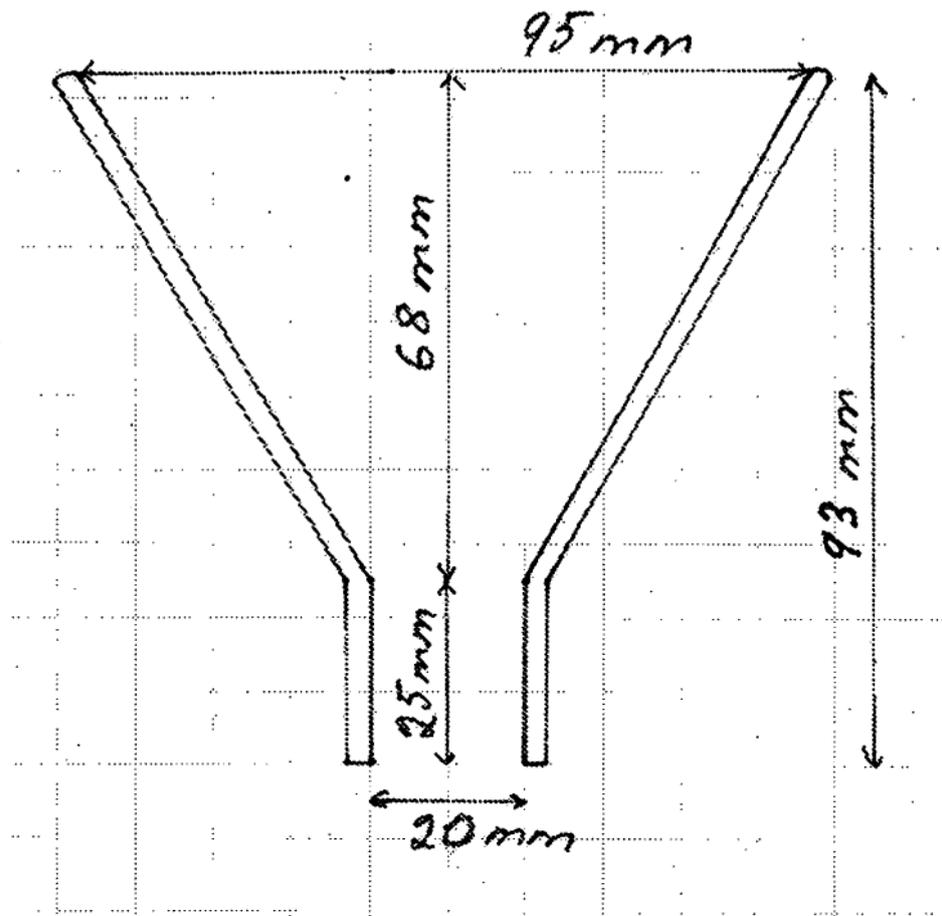


Figura 2: Embudo para la prueba de flexibilidad