(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 378 481**

(51) Int. Cl.:
B01J 35/08 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07122051 .1**
(96) Fecha de presentación: **30.11.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2065087**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

(54) Título: **Proceso para la fabricación de copolímeros aleatorios de propileno**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2012

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

(72) Inventor/es:
Denifl, Peter;
Leinonen, Timo;
Haikarainen, Anssi y
Vestberg, Torvald

(74) Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 378 481 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 copolímeros aleatorios de propileno

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de copolímeros aleatorios de propileno.

Los homopolímeros de propileno tienen una alta resistencia al calor y a los productos químicos, así como propiedades mecánicas beneficiosas. No obstante, para aplicaciones específicas, es necesario mejorar otras propiedades de los homopolímeros de propileno, tales como la resistencia al impacto, en particular a baja temperatura, la flexibilidad, la claridad o la turbidez.

Se sabe que las propiedades mecánicas tales como la resistencia al impacto o las propiedades ópticas se pueden mejorar copolimerizando propileno con etileno u otras α-olefinas. Si estos comonómeros están distribuidos aleatoriamente dentro de la cadena polimérica, se obtiene un copolímero aleatorio de propileno. Los copolímeros aleatorios de propileno se usan, entre otras, en aplicaciones de moldeo por soplado, moldeo por inyección, y extrusión de películas, para la preparación de materiales tales como productos de envases alimenticios, envases médicos, y de consumo.

Para aplicaciones específicas, es necesario incorporar una alta cantidad de comonómeros al polipropileno, por ejemplo, para proporcionar un material que presente una resistencia al impacto suficientemente alta. No obstante, cuanto mayor sea el contenido de comonómeros, mayor será el riesgo de que estos comonómeros constituyan bloques de construcción independientes, reduciendo así la aleatoriedad del polímero resultante.

Otro problema que surge cuando se incrementa el contenido de comonómeros es la adherencia de las partículas poliméricas. Debido a la adherencia, las partículas poliméricas se aglomeran, se depositan en el reactor y/o las líneas de transferencia y se adhieren a las superficies internas. De este modo, se deteriora significativamente la transferencia a otro reactor o la extracción final del reactor para un procesado posterior. A este fenómeno se le denomina también "ensuciamiento" ("*fouling*").

En cierta medida, el grado de ensuciamiento se puede limitar adicionando agentes antiestáticos. No obstante, puesto que estos agentes antiestáticos pueden ser adsorbidos en la superficie del catalizador activo, los mismos tienen un impacto perjudicial sobre la actividad catalítica.

El documento EP 1 803 743 A1 da a conocer partículas de catalizador sólidas que contienen inclusiones. No obstante, según esta solicitud de patente, las inclusiones adecuadas pueden presentar tamaños de partícula de varios cientos de nanómetros. Por consiguiente, no existe ninguna revelación de que, con partículas de catalizador sólidas personalizadas, específicas, se pueden reducir los problemas de adherencia durante la fabricación de copolímeros de propileno aleatorios.

De este modo, considerando los inconvenientes antes descritos, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno que reduzca la adherencia de las partículas poliméricas a la pared interna del reactor pero que continúe dando como resultado un copolímero de propileno de alta aleatoriedad. Evidentemente, una baja adherencia en combinación con una alta aleatoriedad no se debería lograr a costa del rendimiento o la flexibilidad del proceso.

El hallazgo de la presente invención es que, en el proceso, se debe utilizar un catalizador sólido que no quede sustentado sobre material de soporte o portador externo pero que esté caracterizado por cavidades interiores sin actividad catalítica.

De este modo, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido de comonómeros dentro del intervalo de entre el 1,5 y el 10,0 % en peso sobre la base del peso total del copolímero aleatorio de propileno, en donde se polimeriza propileno con un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno, una α-olefina C_4-C_{20} y mezclas de los mismos, en presencia de un sistema catalizador que comprende partículas de catalizador sólidas,

en donde las partículas de catalizador sólidas
- (a) tienen un área superficial específica menor que 20 m^2/g,
- (b) comprenden un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de actínido o lantánido,
- (c) comprenden un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica, y
- (d) comprenden inclusiones que son material sólido, de manera que dichas inclusiones
  - (i) tienen un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm,
  - (ii) tienen un área superficial específica por debajo de 500 m^2/g, y
  - (iii) no tienen sitios catalíticamente activos.

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.

Adicionalmente, se prefiere que el sistema catalizador esté exento de agentes antiestáticos.

Alternativamente, la invención se puede definir mediante un proceso para la fabricación de un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido de comonómeros dentro del intervalo de entre el 1,5 y el 10,0% en peso sobre la base del peso total del copolímero aleatorio de propileno, en donde se polimeriza propileno con un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno, una α-olefina C_4-C_{20} y mezclas de los mismos, en presencia de un sistema catalizador que comprende partículas de catalizador sólidas, en donde las partículas de catalizador sólidas

(a) tienen un área superficial específica menor que 20 m^2/g,
(b) comprenden
  (i) un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de actínido o lantánido, y
  (ii) un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica,
  en donde el compuesto de metal de transición (o el compuesto de actínido o lantánido) (i) con el compuesto metálico (ii) constituye los sitios activos de dichas partículas, y
(c) comprenden inclusiones que son material sólido, de manera que dichas inclusiones
  (i) tienen un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm,
  (ii) tienen un área superficial específica por debajo de 500 m^2/g, y
  (iii) no tienen sitios catalíticamente activos.

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.

Adicionalmente, se prefiere que el sistema catalizador esté exento de agentes antiestáticos.

Sorprendentemente, se ha averiguado que, con los procesos antes definidos, es posible la preparación de un copolímero aleatorio de propileno de una manera muy eficaz. En particular, el proceso de la invención permite la fabricación de copolímeros aleatorios de propileno que tienen un contenido de comonómeros bastante alto distribuido uniformemente en las cadenas poliméricas. Por otra parte, el proceso posibilita la producción de material aleatorio de propileno, también con cantidades bastantes altas de comonómero, que no es adherente y que, por lo tanto, minimiza el riesgo de ensuciamiento del reactor.

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 aleatorio de propileno se produce en presencia de un sistema catalizador específico.

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 partículas que tienen una forma esférica.

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.

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 tiende a producir material adherente, en particular cuando, en el proceso de polimerización, se usan cantidades altas de comonómero.

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. La partícula de catalizador tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas N_2 como adsorbente del análisis, menor que 20 m^2/g, más preferentemente menor que 15 m^2/g, aún más preferentemente menor que 10 m^2/g. En algunas realizaciones, la partícula de catalizador sólida de acuerdo con la presente invención presenta un área superficial de 5 m^2/g o menor.

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.

Las partículas sólidas de catalizador de acuerdo con la presente invención presentan además preferentemente un tamaño de partícula predeterminado. Típicamente, las partículas sólidas de acuerdo con la presente invención presentan una morfología uniforme y en particular una distribución estrecha de los tamaños de partícula.

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 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.

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 activos catalíticos, 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.

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.

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.

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,
(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.

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.

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.

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.

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 alcanol y/o diol, y es preferentemente ftalato de dioctilo.

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

$$AlR_{3-n}X_n \qquad (I)$$

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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

$$R'_oSi(OR'')_{4-o} \qquad (II)$$

en donde
R' es un C_3-C_{12}-hidrocarbilo α- o β-ramificado,
R'' un C_1-C_{12}-hidrocarbilo, y
o es un entero de 1 a 3.

Son otros ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbiloxi silano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención, difenildimetoxi silano, diciclopentildimetoxi silano, diciclopentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, diciclohexildimetoxi silano, diciclohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano, ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano,

ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano. De la forma más preferente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (3) es diciclopentil dimetoxi silano o ciclohexilmetil dimetoxi silano.

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

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, 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 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.

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). 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.

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.

Las inclusiones son material sólido y se prefiere en particular que la partícula de catalizador sólida comprenda hasta un 30% en peso de dicho 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.

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.

Las inclusiones de acuerdo con la presente invención, que no comprenden sitios catalíticamente activos, están presentes en forma de material sólido. Por consiguiente, 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.

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.

En particular se ha descubierto que, en la cadena del copolímero aleatorio de propileno, se pueden insertar cantidades bastante altas de comonómero 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).

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 m^2/g, más preferentemente por debajo de 300 m^2/g, aún más preferentemente por debajo de 200 m^2/g, todavía más preferentemente por debajo de 100 m^2/g.

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

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. En particular, se prefieren tamaños medios de partícula de entre 30 y 100 nm. 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 entre 10 y 90 nm, todavía más preferentemente 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. 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, 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.

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 aleatorio de propileno, en particular para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno según se ha definido en la presente invención.

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 un copolímero aleatorio de propileno, en particular para la fabricación de un copolímero aleatorio de propileno según se define de forma más detallada posteriormente.

El proceso para la fabricación de copolímero aleatorio de propileno en el cual se utiliza el sistema catalizador antes definido que comprende dichas partículas de catalizador sólidas puede ser un proceso de una única fase que utilice un reactor de fase en masa, de fase en suspensión o de fase gaseosa. No obstante, se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno se produzca en un proceso multifásico en el que se utilice el sistema catalizador de la presente invención.

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno se produzca en un proceso que comprende las etapas de

(i) preparar en una primera fase un copolímero aleatorio de propileno u homopolímero de propileno, y
(ii) transferir el copolímero aleatorio u homopolímero de propileno a una segunda fase en la que se continúa con la (co)polimerización para preparar otro copolímero aleatorio de propileno

con la condición de que por lo menos en la primera fase haya presentes partículas de catalizador según se define en la presente invención.

Preferentemente, el contenido de etileno en el polímero producido en la segunda fase es mayor que en el polímero producido en la primera fase.

Aun más preferentemente, en ambas fases están presentes las partículas de catalizador según se define en la presente invención.

Por consiguiente, con el proceso antes definido, se puede producir una mezcla de homopolímero de propileno/copolímero aleatorio de propileno así como una mezcla de copolímero aleatorio de propileno/copolímero aleatorio de propileno. La ventaja del presente proceso es, en particular, que se pueden introducir altas cantidades de comonómero, como etileno, en la cadena polimérica en la primera fase así como en la segunda fase sin perder la alta aleatoriedad del material final. Por otra parte, en un proceso de este tipo no se produce ningún problema de adherencia. Así, por ejemplo, cuando se produce una mezcla de copolímero aleatorio de propileno/copolímero aleatorio de propileno, se pueden introducir altas cantidades de etileno en ambas fases obteniendo un material de copolímero aleatorio de propileno altamente aleatorio que no es adherente durante el proceso ni tampoco después del proceso.

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.

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.

De este modo, en una primera realización, la primera fase está constituida por un reactor de suspensión, es decir, reactor de masa, en donde se forma un primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno, y la segunda fase está constituida por un reactor de fase gaseosa en el que se produce un segundo copolímero aleatorio de propileno.

En otra realización preferida, la primera fase está constituida por un reactor de suspensión, es decir, reactor de masa, y un reactor de fase gaseosa, en donde se forma un primer copolímero aleatorio de propileno, y la segunda fase está constituida por dos o un reactor(es) de fase gaseosa en el(los) cual(es) se produce un segundo copolímero aleatorio de propileno.

A partir de los procesos de múltiples fases antes definidos, es posible que los copolímeros aleatorios de propileno producidos en la primera y la segunda fases sean de peso molecular diferente. Evidentemente, debido a la naturaleza multifásica del proceso de la invención, ambos copolímeros aleatorios de propileno, después de ser producidos, se mezclan entre sí de forma inseparable.

Sin embargo, las propiedades de copolímero aleatorio de propileno producido en el(los) reactor(es) de fase gaseosa, tales como su contenido de comonómeros, en particular el contenido de etileno, se pueden determinar considerando los valores correspondientes para el producto del reactor de suspensión y el copolímero aleatorio de propileno final y teniendo en cuenta la distribución de la producción.

Preferentemente, en el proceso de la invención, el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno producido en la segunda fase (reactor de fase gaseosa) es el mismo o mayor que el del copolímero aleatorio de propileno producido en la primera fase (reactor de suspensión, es decir, reactor de masa), y de forma particularmente preferente el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno producido en la segunda fase (reactor de fase gaseosa) es mayor que el del copolímero aleatorio de propileno producido en la primera fase (reactor de suspensión).

La cantidad de monómeros a alimentar en ambas fases depende del producto final deseado. De forma deseable, se obtendrá un copolímero aleatorio de propileno según se define posteriormente. Por consiguiente, se deben adoptar las cantidades de alimentación para ello.

Por consiguiente, el contenido de comonómeros, en particular el contenido de etileno, del copolímero aleatorio de propileno producido en la primera fase (reactor de suspensión) es preferentemente por lo menos el 0,5% en peso, más preferentemente por lo menos el 1,0% en peso. De este modo, el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno producido en la primera fase (reactor de suspensión) está preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 6,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 5,0% en peso.

Por otro lado, el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno producido en la segunda fase (reactor de fase gaseosa) es preferentemente por lo menos el 4,0% en peso, más preferentemente por lo menos el 5,0% en peso. De este modo, el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno producido en la segunda fase (reactor de fase gaseosa) está preferentemente en el intervalo de entre el 5,0 y el 12,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 7,0 y el 10,0 en peso.

En el proceso de la invención, en cada una de las diferentes fases (reactor de suspensión y reactor de fase gaseosa), se produce preferentemente una parte del copolímero aleatorio de propileno final. Esta distribución de la producción entre las fases se puede ajustar de acuerdo con las propiedades deseadas del copolímero producido.

Se prefiere que la distribución de la producción entre el reactor de suspensión y el reactor de fase gaseosa esté entre 30: 70 y 70: 30, más preferentemente entre 40: 60 y 60: 40.

La alimentación de comonómeros hacia las fases se ajusta para obtener un copolímero aleatorio de propileno final con un contenido de comonómeros, por ejemplo etileno, preferentemente en el intervalo de entre el 1,5 y el 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 4,0 y el 9,0% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 5,0 y el 8,0% en peso.

Más preferentemente, el comonómero usado en el proceso de la invención es por lo menos un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno y una α-olefina C4 a C20, preferentemente α-olefina C4 a C10. Por consiguiente, el copolímero aleatorio de propileno puede comprender más de un comonómero, por ejemplo, dos. De este modo, el copolímero aleatorio de propileno puede ser un terpolímero, como un terpolímero de propileno, etileno y 1-buteno o un terpolímero de propileno, etileno y 1-hexeno.

No obstante, en particular se prefiere que el comonómero de propileno comprenda

(a) propileno y
(b) etileno u otra α-olefina C4 a C20, preferentemente α-olefina C4 a C10
como las únicas unidades monoméricas en el copolímero aleatorio de propileno.

Por consiguiente, las unidades monoméricas usadas en el proceso de la invención son propileno y, preferentemente, un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-noneno y 1-deceno. Particularmente, se prefiere que, como alimentaciones monoméricas, se usen únicamente propileno y etileno para obtener un copolímero aleatorio de propileno-etileno.

“Reactor de suspensión” designa cualquier reactor tal como un reactor de bucle o reactor de tanque agitado, continuo o discontinuo simple, que funcione en masa o suspensión, incluyendo condiciones supercríticas, en el cual el polímero se forma en partículas.

Preferentemente, el reactor de suspensión en el proceso de la invención se hace funcionar como un reactor de masa. “Masa” significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos el 60% en peso de monómero de propileno.

Preferentemente, el reactor de masa es un reactor de bucle.

Más preferentemente, en el proceso de la invención, la temperatura en el reactor de bucle está en el intervalo de entre 60 y 100ºC. En caso de que en el reactor de bucle se produzca un homopolímero de propileno, la temperatura está preferentemente en el intervalo de entre 65 y 95ºC, más preferentemente en el intervalo de entre 70 y 85ºC. A su vez, en caso de que en el reactor de bucle se produzca un copolímero aleatorio de propileno, la temperatura está preferentemente en el intervalo de entre 60 y 80ºC.

Todavía más preferentemente, en el proceso de la invención, la temperatura en el(los) reactor(es) de fase gaseosa está preferentemente en el intervalo de entre 65 y 100ºC, más preferentemente en el intervalo de entre 75 y 85ºC.

El proceso de la invención posibilita también la producción de un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido específico de solubles en xileno. Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada por disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución en enfriamiento (en relación con el método, véase más adelante la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

Por consiguiente, se prefiere que el proceso conduzca a un copolímero aleatorio de propileno que presente unos solubles en xileno (XS) dentro del intervalo de entre el 4,0% en peso y el 55,0% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de entre el 7,0 y el 40,0% en peso, y todavía más preferentemente dentro del intervalo de entre el 10,0 y el 30,0% en peso, sobre la base del peso total del copolímero aleatorio de propileno.

Posteriormente se define más información detallada sobre las propiedades del copolímero aleatorio de propileno preferido que se puede alcanzar con el proceso de la invención.

El proceso antes definido permite producir un nuevo copolímero aleatorio de propileno que tiene una alta aleatoriedad y que contiene cantidades bastante altas de comonómero. Adicionalmente, el nuevo copolímero de propileno se caracteriza por una sorprendente baja adherencia.

Por consiguiente, se puede proporcionar un copolímero aleatorio de propileno que comprende comonómeros seleccionados del grupo consistente en etileno, alfa-olefina C4 a C20, y cualquier combinación de los mismos, en donde el copolímero aleatorio de propileno

(a) tiene un contenido de comonómeros de por lo menos más del 4,0% en peso, más preferentemente de por lo menos más del 5,0% en peso, más preferentemente de por lo menos más del 6,0% en peso, sobre la base del copolímero aleatorio de propileno total
(b) tiene una aleatoriedad de por lo menos el 30%, preferentemente de por lo menos el 50% y
(c) opcionalmente tiene solubles en xileno (XS) de por lo menos el 10,0% en peso, más preferentemente de por lo menos el 15,0% en peso, sobre la base del copolímero aleatorio de propileno total.

El copolímero aleatorio de propileno de la invención puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal. La expresión “multimodal” o “bimodal” usada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir, la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es el gráfico de la fracción de pesos moleculares en función de su peso molecular. Tal como se explicará posteriormente, los componentes del polímero de la presente invención se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y que se pueden hacer funcionar con diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares. Cuando las curvas de distribución de pesos moleculares de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares del polímero final, dicha curva puede presentar dos o más máximos o por lo menos quedar ensanchada de forma diferenciada cuando se compara con curvas correspondientes a las fracciones individuales. A un polímero de este tipo, producido en dos o más etapas en serie, se le denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de máximos.

Tal como se pone de manifiesto a partir del proceso antes descrito, el copolímero aleatorio de propileno de la invención se produce preferentemente en un proceso de múltiples fases y, por lo tanto, es multimodal, por ejemplo, bimodal.

El peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan en la presente invención mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140 ºC. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014). El método exacto de medición se determina en la sección de ejemplos.

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 230ºC (ISO 1133) se indica como MFR_2 (230ºC). Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, el copolímero aleatorio de propileno tenga un MFR_2 (230ºC) en el intervalo de entre 0,03 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.

Más preferentemente, el(los) comonómero(s) presente(s) en el copolímero aleatorio de propileno se seleccionan del grupo consistente en etileno y una α-olefina C4-C20. Por consiguiente, el copolímero aleatorio de propileno puede comprender más de un comonómero, por ejemplo, dos. De este modo, el copolímero aleatorio de propileno puede ser un terpolímero, tal como un terpolímero de propileno, etileno y 1-buteno o un terpolímero de propileno, etileno y 1-hexeno.

No obstante, se prefiere en particular que el comonómero del copolímero aleatorio de propileno comprenda

(a) propileno y
(b) etileno u otra α-olefina C4-C20
como las únicas unidades monoméricas en el copolímero aleatorio de propileno.

Por consiguiente, las unidades monoméricas del presente comonómero aleatorio de propileno son preferentemente propileno y un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-noneno y 1-deceno. Se prefieren particularmente copolímeros aleatorios de propileno-etileno.

El copolímero aleatorio de propileno de la invención queda definido además por la cantidad bastante alta de comonómero dentro del polímero.

De este modo, se valora que el contenido de comonómeros, más preferentemente el contenido de etileno, sea por lo menos el 4,0% en peso. Preferentemente, el contenido de comonómeros, más preferentemente el contenido de etileno, está dentro del intervalo de entre el 4,0 y el 9,0% en peso y, todavía más preferentemente, dentro del intervalo de entre el 5,0 y el 8,0% en peso.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero aleatorio de propileno es preferentemente multimodal, por ejemplo, bimodal.

Por consiguiente, se prefiere que la baja fracción de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno multimodal, preferentemente bimodal, tenga un contenido de comonómeros, más preferentemente un contenido de etileno, de por lo menos el 2,0% en peso, más preferentemente de por lo menos del 3,0% en peso. Por consiguiente, son intervalos preferidos entre el 2,0 y el 6,0% en peso, más preferentemente entre el 3,0 y el 5,0% en peso sobre la base de la cantidad total del copolímero aleatorio de propileno.

Más preferentemente, otra fracción del copolímero aleatorio de propileno multimodal, preferentemente bimodal, tiene un contenido de comonómeros, más preferentemente un contenido de etileno, de por lo menos el 4,0% en peso, más preferentemente por lo menos el 5,0% en peso. Por consiguiente, son intervalos preferidos entre el 5,0 y el 12,0% en peso, más preferentemente entre el 7,0 y el 10,0 en peso.

La presente invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

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 viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140ºC. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

El **MFR_2 (230ºC)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230ºC, 2,16 kg de carga).

ALEATORIEDAD. En las mediciones de FTIR, se moldearon por compresión, a 225ºC, películas de un grosor de 250 mm y las mismas se analizaron en un instrumento de FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área del pico de etileno (760 a 700 cm^{-1}) se usó como una medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se produce a 733 cm^{-1}. Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm^{-1}. En general, para los copolímeros aleatorios se observa un hombro correspondiente a series de etileno más largas. La calibración para el contenido total de etileno basado en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) basado en la altura de los picos a 733 cm^{-1} se realizó por ^{13}CNMR. (Thermochimica Acta, 66 (1990) 53-68).

Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-) / contenido de etileno total x 100%.

El **contenido de etileno**, en particular de la matriz, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C-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 mm). 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 ^{13}C-NMR.

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

Temperatura de fusión Tm, temperatura de cristalización Tc, 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 10ºC/min entre 30ºC y 225 ºC. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

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

2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135ºC 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±0,5ºC. 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 90ºC hasta que se alcanza un peso constante.

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

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 90ºC.

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

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.

Porosidad: BET con gas N_2, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50ºC, 6 horas al vacío.

Área superficial: BET con gas N_2 ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50ºC, 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.

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

Determinación de cantidades de Ti y Mg en el catalizador

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 HNO_3 de manera que contengan la misma concentración de HNO_3 que las soluciones de muestras de catalizador).

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 HNO_3 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 las muestras se obtienen a partir de la ICP como mg/l.

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

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 pesan 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.

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

2. Preparación de los ejemplos:

Ejemplo 1: preparación de un complejo de Mg soluble

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 20ºC. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60ºC 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 60ºC durante otros 30 minutos. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente, se obtuvo una solución amarilla.

Ejemplo 2: catalizador con estructura de poros internos

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 SiO_2 de 0,190 kg (tamaño medio de las partículas 80 nm; área superficial 440 m^2/g; densidad aparente 0,063 g/cm^3) 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 35ºC.

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 100ºC de 90 mm^2/s y una densidad a 15ºC de 0,90 g/ml), y la agitación se mantuvo a esa temperatura durante otros 60 minutos.

A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente hasta 90ºC 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 90ºC, 30 kg de tolueno durante 110 minutos a 90ºC, 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 50ºC, y 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 25ºC.

Finalmente, al reactor se le adicionaron 4,0 kg de aceite blanco (Primol 352; viscosidad a 100 ºC de 8,5 mm^2/s; densidad a 15 ºC 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.

Ejemplo 3: partículas de catalizador compactas – sin poros internos

Igual que en el ejemplo 2, pero no se adicionaron nano-partículas de SiO_2 al complejo de Mg.

Ejemplo 4:

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 138 µl de TEA (tri etil Aluminio, de Witco, usado tal como se recibió), 47 µl de Do 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 12,4 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 150 y la relación molar de Al/Do era 5. Al reactor se le adicionaron 350 mmol de hidrógeno y 1.400 g. Durante la polimerización se adicionó continuamente etileno y en total se adicionaron 19,2 g. La temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente a 70ºC durante 16 minutos. La reacción se detuvo, después de 30 minutos a 70ºC, 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 contenido de etileno en el producto fue del 3,7% en peso. En la tabla 3 se observan los otros detalles del polímero.

Ejemplo 5:

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, 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. Después de la fase en masa, el reactor se presurizó hasta 5 bares y se purgó tres veces con una mezcla de etileno/propileno 0,085 mol/mol. Se adicionaron 150 mmol de hidrógeno, y la temperatura se incrementó a 80ºC, y la presión con la mezcla antes mencionada de etileno/propileno hasta 20 bares durante 13 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 459 g de etileno y propileno. El rendimiento total fue de 598 g, lo cual significa la mitad del producto final se produjo en la polimerización de fase en masa y la otra mitad en la polimerización de fase gaseosa. Cuando se abrió el reactor, se observó que el polvo polimérico era de flujo libre. La XS del polímero fue del 22% en peso y el contenido de etileno en el producto fue el 6,0% en peso, lo cual significa que el contenido de etileno en el material producido en la fase gaseosa fue el 8,3% en peso. El polvo no resulta adherente en la prueba de fluxibilidad y el valor de la fluxibilidad es muy bajo, 2,3 segundos. En la tabla 3 se observan otros detalles.

Ejemplo 6: ejemplo comparativo

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, con la excepción de que se usó el catalizador del ejemplo 3. El contenido de etileno en el polímero fue el 3,7% en peso. En la tabla 3 se muestran los otros detalles.

Ejemplo 7: ejemplo comparativo

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, según se escribe en el ejemplo 5. Cuando se abrió el reactor después de la polimerización, se observó que aproximadamente 2/3 del polvo polimérico estaban pegados ligeramente entre sí. La XS del producto fue el 23% en peso. El contenido de etileno en el producto final fue el 6,3% en peso, lo cual significa que el etileno en el material producido en la fase gaseosa fue el 8,9% en peso. En la prueba de fluxibilidad, el polvo presenta tendencia a la adherencia y el valor de la fluxibilidad es de hasta 5,7 segundos. En la tabla 3 se muestran los otros detalles.

Tabla 1: propiedades de las partículas de catalizador

		Ej 2	Ej 3
Ti	[% peso]	2,56	3,81
Mg	[% peso]	11,6	11,4
DOP	[% peso]	22,7	24,4
Nanopartículas	[% peso]	7,4	-
d_{50}	[µm]	25,6	21,9
Media	[µm]	25,60	20,2
Área superficial*	[m^2/g]	13,0	<5
Porosidad	[ml/g]	0,09	-

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m^2/g

Homopolimerización de prueba con catalizadores de los ejemplos 2 y 3

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 80ºC. 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: homopolimerización de prueba con catalizadores de los ejemplos 2 y 3

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

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m^2/g

Tabla 3: resultados de la polimerización

		Ej 4	Ej 5	Ej 6 Comp	Ej 7 Comp
Cantidad cat	[mg]	12,4	12,5	16,2	16,2
En masa					
Etileno alimentado	[g]	19,2	19,3	19,7	19,3
Polimerización de fase gaseosa					
Tiempo	[min]	-	65	-	77
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,085	-	0,085
Etileno alimentado	[g]	-	25	-	26,2
Propileno alimentado	[g]	-	434	-	467
Rendimiento	[g]	282	598	318	630
Distribución: material en fase de masa/gaseosa	peso/peso	100/0	50/50	100/0	50/50
Polímero					
Etileno	[% peso]	3,7	6	3,7	6,3
Etileno en material en fase gaseosa	[% peso]	-	8,3	-	8,9
Aleatoriedad	%	75,6	67,7	75,7	66,9
XS	[% peso]	6,7	22	7,6	23,3
MFR	[g/10min]	5,0	4,0	7,5	5,8
Punto de fusión	[ºC]	140,1	134,7	139	132,5
Cristalinidad	[%]	36	27	36	27
Promedio de flujo	[s]	-	2,3	-	5,7

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido de comonómeros dentro del intervalo de entre el 1,5 y el 10,0 % en peso sobre la base del peso total del copolímero aleatorio de propileno, en donde
se polimeriza propileno con un comonómero seleccionado del grupo consistente en etileno, una α-olefina C_4-C_{20} y mezclas de los mismos, en presencia de un sistema catalizador que comprende partículas de catalizador sólidas, en donde
las partículas de catalizador sólidas
(a) tienen una superficie específica menor que 20 m^2/g,
(b) comprenden un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de actínido o lantánido,
(c) comprenden un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica, y
(d) comprenden inclusiones que son material sólido, de manera que dichas inclusiones
(i) tienen un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm,
(ii) tienen un área superficial específica por debajo de 500 m^2/g, y
(iii) no tienen sitios catalíticamente activos.

2. Proceso según la reivindicación 1, 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.

3. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el propileno se polimeriza con etileno y/o una alfa-olefina C_4 a C_{20}.

4. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero aleatorio de propileno tiene un contenido de solubles poliméricos en xileno (XS) dentro del intervalo de entre el 4,0 y el 55,0% en peso.

5. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero aleatorio de propileno se prepara en un proceso de múltiples fases.

6. Proceso según la reivindicación 5, en el que
(i) en una primera fase se prepara un primer copolímero aleatorio de propileno u homopolímero de propileno, y
(ii) el primer copolímero aleatorio de propileno u homopolímero de propileno se transfiere a una segunda fase en la que se continúa con la copolimerización para preparar un segundo copolímero aleatorio de propileno en presencia del primer copolímero aleatorio de propileno u homopolímero de propileno,
con la condición de que, por lo menos en la primera fase, haya presente una partícula de catalizador sólida según se define en una cualquiera de las reivindicaciones y, preferentemente, con la condición de que el segundo copolímero aleatorio de propileno tenga un contenido de comonómeros mayor que el polímero de la primera fase.

7. Proceso según la reivindicación 6, en el que la primera fase comprende por lo menos un reactor de fase en masa o de fase en suspensión.

8. Proceso según la reivindicación 6 ó 7, en el que el primer copolímero aleatorio de propileno tiene un contenido de comonómeros dentro del intervalo de entre el 0,5 y el 6,0% en peso.

9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el comonómero es etileno.

10. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la segunda fase comprende por lo menos un reactor de fase gaseosa.

11. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 10, en el que la cantidad de comonómero introducida en el copolímero aleatorio de propileno en la segunda fase está entre el 5,0 y el 12,0% en peso.

12. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 11, en el que la distribución de los reactores entre la primera fase y la segunda fase está entre 30 : 70 y 70 : 30.

13. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas son esféricas.

14. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas tienen un tamaño de partícula medio por debajo de 500 μm.

15. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas tienen un área superficial específica menor que 10 m^2/g.

16. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas tienen un volumen de poros menor que 1,0 ml/g.

17. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

18. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas comprenden un compuesto dador de electrones interno.

19. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las inclusiones están distribuidas uniformemente dentro de las partículas de catalizador sólidas.

20. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el porcentaje en volumen promedio de las inclusiones dentro de las partículas de catalizador sólidas está entre el 8 y el 30% en volumen, sobre la base del volumen de las partículas sólidas.

21. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas comprenden hasta el 30,0% en peso de inclusiones.

22. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material sólido se selecciona de entre materiales inorgánicos, materiales orgánicos, preferentemente polímeros, o cualquier combinación de los mismos.

23. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador sólidas se pueden obtener mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
    (a) hacer entrar en contacto 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.

24. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 22, en el que las partículas de catalizador sólidas se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas siguientes:
    (a) hacer entrar en contacto, en presencia de un agente para generar las inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos, 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.

25. Catalizador en forma de partículas sólidas, en el que las partículas
    (a) tienen un área superficial específica menor que 20 m^2/g,
    (b) 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,
    (c) comprenden un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
    (d) comprenden material sólido, en donde el material sólido
        (i) no comprende sitios catalíticamente activos,
        (ii) tiene un área superficial específica por debajo de 500 m^2/g, y
        (iii) un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm.

26. Uso del catalizador en forma de partículas sólidas según se define en una de las reivindicaciones 1 a 24 para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno.

27. Uso según la reivindicación 26, en el que el copolímero aleatorio de propileno se corresponde con aquel que se ha definido en una de las reivindicaciones 1, 4, 8, 9, 11, y 12.

28. Copolímero aleatorio de propileno, que comprende comonómeros seleccionados del grupo consistente en etileno, alfa-olefina C_4 a C_{20}, y cualquier combinación de los mismos, en donde el copolímero aleatorio de propileno
    (a) tiene un contenido de comonómeros de por lo menos más del 4,0% en peso,
    (b) tiene una aleatoriedad de por lo menos el 30%, y
    (c) tiene solubles en xileno (XS) de por lo menos el 10,0% en peso.

FIGURAS

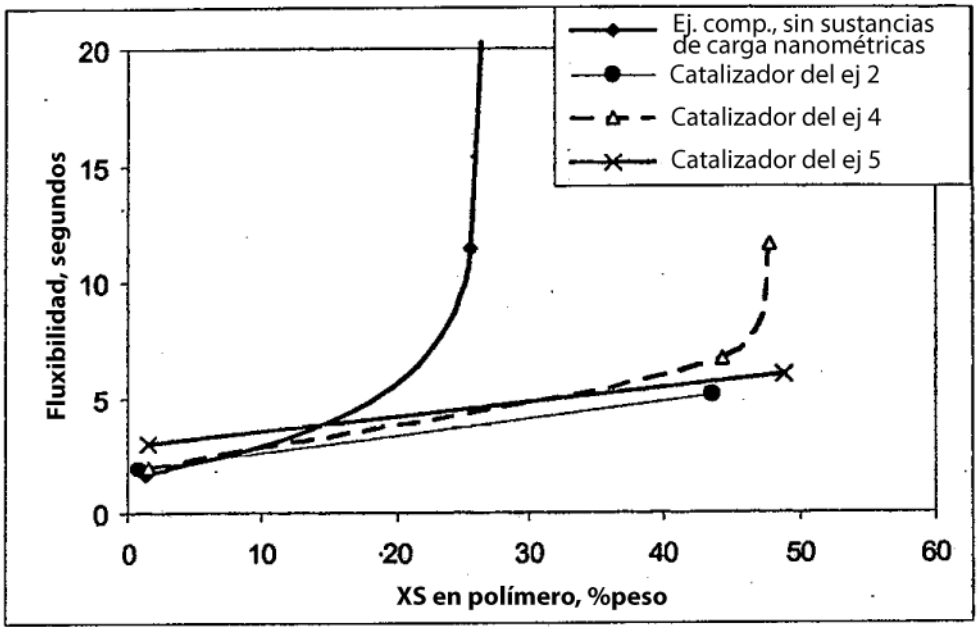

Figura 1: La fluxibilidad se midió dejando que 90 g de polvo polimérico fluyesen a través de un embudo. El tiempo que tarda la muestra en fluir a través del mismo es una medición de la adherencia.

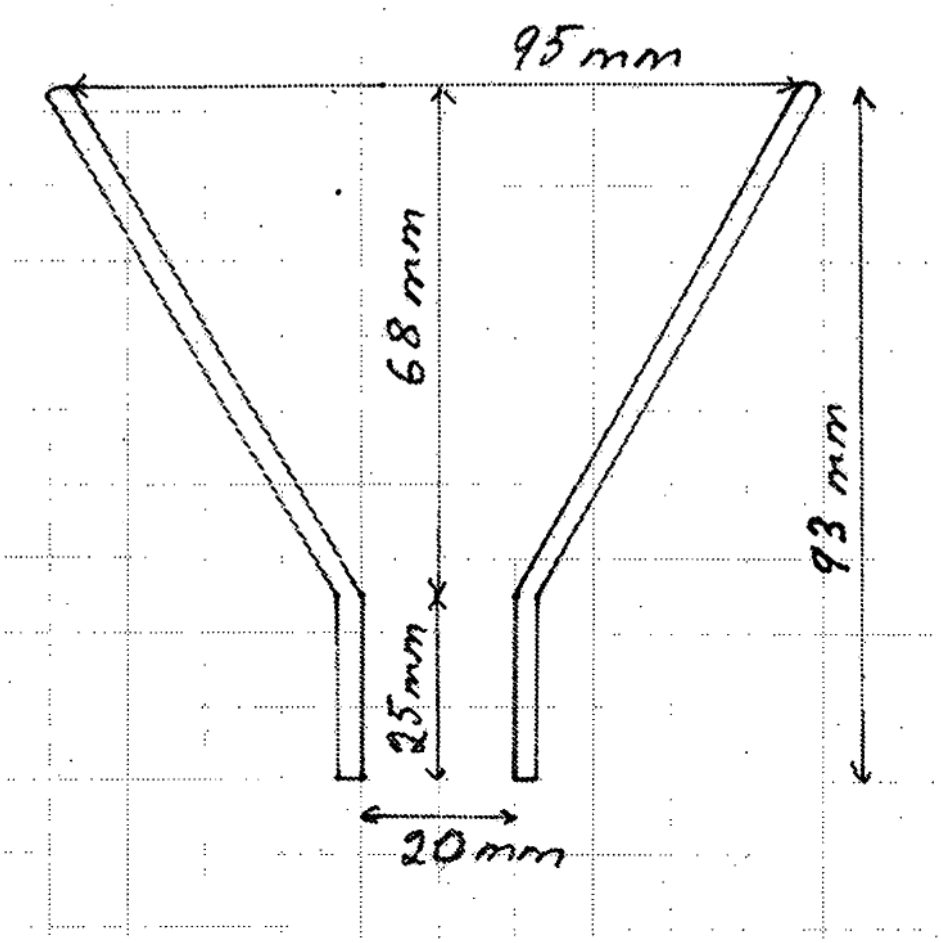

Figura 2: Embudo para la prueba de fluxibilidad