

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 885**

51 Int. Cl.:
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02707205 .7**
96 Fecha de presentación: **28.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1283222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.02.2003**

54 Título: **Componente catalizador sólido y catalizador para la polimerización de olefinas y copolímero en bloque de propileno**

30 Prioridad:
30.03.2001 JP 2001098041
30.03.2001 JP 2001098042

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2012

73 Titular/es:
TOHO TITANIUM CO., LTD.
3-5, Chigasaki 3-chome
Chigasaki-shi, Kanagawa 253-8510, JP

72 Inventor/es:
HOSAKA, Motoki;
TSUKAMOTO, Hideo;
UMEBAYASHI, Hidetoshi y
NAKANO, Makoto

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 387 885 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

Componente catalizador sólido y catalizador para la polimerización de olefinas, y copolímero en bloque de propileno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, a un catalizador y a un copolímero en bloque de propileno. En particular, la presente invención se refiere a un
10 componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas y a un catalizador que contiene el componente catalizador sólido que puede producir un copolímero en bloque de propileno, en el que los componentes de caucho en los polímeros de propileno se encuentran bien dispersados en el caso de que los componentes de caucho se produzcan a una proporción más alta en la copolimerización en bloque de propileno y etileno, resultando en que el copolímero en bloque de propileno no presenta adhesión debido a la menor cantidad de componentes de caucho sobre la superficie y en que, además, muestra una resistencia al impacto superior. Asimismo, la presente invención
15 se refiere al copolímero en bloque de propileno resultante.

Descripción de la técnica anterior

El polipropileno isotáctico presenta una resistencia al impacto inferior a pesar de sus superiores rigidez y resistencia
20 al calor. Con el fin de mejorar la resistencia al impacto del propileno manteniendo simultáneamente su superior rigidez, se han desarrollado diversas tecnologías para producir composiciones de resina mediante la combinación de caucho de etileno-propileno con polipropileno cristalino mediante la mezcla polimérica.

La patente JP nº 10-176023 describe un copolímero en bloque de propileno que se produce mediante polimerización
25 en masa utilizando un catalizador metal de transición que presenta un tamaño de partícula medio de entre 5 y 200 μm , un área superficial específica de entre 100 y 400 m^2/g y un volumen de poros de entre 0,05 y 0,30 cm^3/g , y que contiene haluros de magnesio y de titanio, un compuesto de organoaluminio y un compuesto donador de electrones. La patente EP nº 0 136 112 describe un componente catalizador para la polimerización de olefinas que se prepara mediante la reacción de un alcóxido de magnesio con un compuesto de silicio que presenta por lo menos un enlace
30 hidrógeno-silicio, la puesta en contacto del producto de reacción con un haluro de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico y la puesta en contacto del producto de contacto resultante con un compuesto de titanio. La patente US nº 4.686.265 describe un procedimiento para polimerizar una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalizador que comprende (A) un componente catalizador sólido que contiene titanio, preparando dicho componente mediante la puesta en contacto de un alcóxido de magnesio, un hidrocarburo halogenado, un donador
35 de electrones y un compuesto de titanio, y (B) un cocatalizador de organoaluminio. La patente EP nº 0 751 160 se refiere a un copolímero en bloque de propileno que comprende: (a) un bloque de polipropileno, y (b) un bloque de un propileno y otras α -olefinas.

Sin embargo, la producción de una composición de resina que muestre una rigidez y resistencia al impacto bien
40 equilibradas ha resultado difícil debido a que resulta difícil conseguir una dispersión elevada de diferentes polímeros al nivel micrométrico utilizando una técnica de mezcla polimérica. La mezcla polimérica requiere un procedimiento muy caro de amasado de diferentes tipos de polímero, lo que en ocasiones incrementa el coste de producción del polipropileno hasta por lo menos dos veces el de los polímeros de propileno convencionales.

Como medio para mejorar dicho problema de la técnica de mezcla polimérica, se ha estudiado un método de mezcla
45 química de polimerización escalonada de propileno y etileno, y opcionalmente otras olefinas, para producir un copolímero en bloque. En un método de mezcla química común, se prepara un copolímero en bloque en dos o más etapas, en el que el propileno es el primero en polimerizarse, seguido de la copolimerización de etileno, el propileno y otras olefinas. En este caso, la proporción de polímero similar al caucho producido mediante la copolimerización de
50 etileno y propileno se incrementa en algunos procedimientos para mejorar la resistencia al impacto. Sin embargo, los componentes similares al caucho producidos pueden depositarse sobre la superficie de las partículas de polímero, dando lugar a la adhesión entre las partículas de polímero y a la adhesión de los polímeros a la pared interna del aparato de producción. Debido a lo anterior, resulta difícil producir un copolímero en bloque durante un periodo de
55 tiempo prolongado de una manera estable.

Para resolver dicho problema, la solicitud de patente japonesa abierta al público nº 3-62805 da a conocer un
componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que presenta poros con un determinado tamaño de
poro. El componente catalizador sólido se produce mediante la preparación de un producto de adición de cloruro de
60 magnesio-alcohol, la desalcoholización del producto de adición bajo calentamiento para producir partículas porosas portadoras de magnesio, y el tratamiento de las partículas porosas portadoras de magnesio con un compuesto de titanio.

Un copolímero en bloque de propileno consiste de una sección (matriz) de polímero de propileno y un copolímero de
65 etileno-propileno dispersado en la matriz. El copolímero en bloque de propileno producido utilizando el catalizador convencional indicado anteriormente contiene partículas de copolímero de etileno-propileno muy grandes (o la

sección de polímero) debido al gran tamaño de poro de las partículas de componente catalizador sólido. Debido a lo anterior, las partículas de copolímero de etileno-propileno pueden depositarse sobre la superficie de las partículas de polímero. En particular, las partículas de copolímero en bloque de etileno-propileno continúan creciendo tras haberse cristalizado el copolímero, dificultando la obtención de un copolímero en bloque en el que los diminutos componentes de caucho se encuentren suficientemente dispersados. Por este motivo, la resistencia al impacto no puede mejorarse a pesar de un incremento de la proporción de los componentes de caucho. De esta manera, ningún catalizador convencional puede producir un copolímero en bloque de propileno con una resistencia al impacto muy mejorada.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas y un catalizador que contiene el componente catalizador sólido que puedan producir un copolímero en bloque de propileno con una nueva estructura, en la que los componentes de caucho (o copolímero de etileno-propileno) en los polímeros de propileno se encuentran bien dispersados al producir los componentes de caucho en una proporción más alta en la copolimerización en bloque de propileno y etileno, resultando en que el copolímero en bloque del propileno que contiene partículas de polímero que muestran una adhesión sólo muy ligera entre ellas y una resistencia al impacto superior, así como el copolímero en bloque de propileno producido utilizando dicho catalizador.

Exposición de la invención

En vista de dicha situación, los inventores de la presente invención han llevado a cabo extensos estudios y han encontrado que en el caso de que se polimerice en primer lugar propileno y después se copolimericen etileno y propileno utilizando un componente catalizador sólido con morfología controlada, el copolímero de etileno-propileno, que es un componente de caucho, puede dispersarse bien en el polímero de propileno en una proporción elevada y puede obtenerse un copolímero en bloque de propileno que presenta una nueva estructura con una resistencia al impacto superior. Debido a que la proporción de cauchos sobre la superficie de las partículas de dicho copolímero en bloque de propileno es reducida, las partículas de polímero no se adhieren entre sí ni se adhieren a las paredes internas de los equipos de fabricación. Además, puede fabricarse consistentemente un copolímero en bloque de propileno de elevada calidad utilizando dicho componente catalizador. Estos resultados han conducido a completar la presente invención.

Concretamente, la presente invención proporciona un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio y un átomo de halógeno, que presenta un diámetro de partícula medio de entre 1 y 100 μm , un área superficial específica de entre 100 y 500 m^2/g , un volumen de poros inferior a 0,3 ml/g y una distribución de tamaños de los poros en la que el volumen de poros acumulado de diámetro de poro de 100 \AA o inferior es superior al 50%.

La presente invención proporciona además un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:

- (A) el componente catalizador sólido anteriormente indicado para la polimerización de olefinas, y
(B) un compuesto de organoaluminio de la fórmula (1) siguiente,



en la que R^1 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número entero que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$.

La presente invención proporciona además un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:

- (A) el componente catalizador sólido anteriormente indicado para la polimerización de olefinas,
(B) un compuesto de organoaluminio de la fórmula (1) siguiente,



en la que R^1 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número entero que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$, y

- (C) un compuesto donador de electrones externo.

Además, la presente invención proporciona un copolímero en bloque de propileno que comprende entre 20% y 80% en peso de un polímero de propileno y entre 20% y 80% en peso de un copolímero de etileno-propileno, en el que el copolímero en bloque de propileno se encuentra en forma de partículas con un diámetro de partícula medio de entre 100 y 5.000 μm y la proporción del copolímero de etileno-propileno sobre la superficie de las partículas es de 0,1% en volumen o inferior de la cantidad total de las partículas de copolímero de etileno-propileno.

El copolímero en bloque de propileno puede producirse mediante en primer lugar la polimerización de propileno, seguido de la copolimerización de etileno y propileno. Más concretamente, el copolímero en bloque de propileno puede producirse mediante en primer lugar la polimerización de propileno, seguido de la copolimerización de etileno y propileno utilizando un catalizador que contiene un componente catalizador sólido que comprende magnesio, titanio y un átomo de halógeno, que presenta un diámetro de partícula medio de entre 1 y 100 μm , un área superficial específica de entre 100 y 500 m^2/g , un volumen de poros inferior a 0,2 ml/g y una distribución de tamaños de poro en la que el volumen de poros acumulado con un diámetro de poro de 100 \AA o inferior es de más de 50%.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento para preparar el catalizador de polimerización de la presente invención.

La figura 2 es una fotografía de MET (microscopía electrónica de transmisión) de la sección de copolímero en bloque de propileno preparada en el Ejemplo 1.

La figura 3 es una fotografía de MET (microscopía electrónica de transmisión) de la sección de copolímero en bloque de propileno preparada en el Ejemplo 2.

La figura 4 es un dibujo de un aparato para medir la fluidez de un copolímero en bloque de propileno.

Descripción detallada de las formas de realización preferentes

El componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas (en lo sucesivo denominado ocasionalmente "componente (A)") contiene magnesio, titanio y un átomo de halógeno. En particular, el componente (A) se prepara provocando que un compuesto de magnesio, un haluro de titanio y un compuesto donador de electrones entren en contacto, y presenta las propiedades de partícula mostradas en la Tabla 1, en la que el área superficial específica y el volumen de poros se han medido mediante el método BET, mientras que la distribución de tamaños de poro se ha calculado según el método BJH (Barrett, Joyner, Halenda) basándose en un gráfico t utilizando un conjunto de datos de presión relativa y volumen de adsorción obtenidos durante el análisis. Estas series de datos se midieron utilizando un aparato ASAP 2405 fabricado por Shimadzu Corp.

Tabla 1

Propiedades de partícula	Intervalo	Intervalo particularmente preferente
Diámetro de poro medio (μm)	1 a 100	20 a 50
Área superficial específica (m^2/g)	100 a 500	200 a 500
Volumen de poros (ml/g)	Inferior a 0,3	0,1 a 0,2
Distribución de tamaños de poro 1	Volumen de poros acumulado con tamaño de poro de 100 \AA o inferior: más de 50%	Volumen de poros acumulado con tamaño de poro de 100 \AA o inferior: 80% o superior
Distribución de tamaños de poro 2	Volumen de poros acumulado con tamaño de poro de 100 \AA o inferior: más de 50%	Diámetro de poro medio: 10 a 60 \AA (además del requisito de distribución de tamaños de poro)
Distribución de tamaños de poro 3	Intervalo preferente: volumen de poros acumulado con tamaño de poro de 50 \AA o inferior: más de 30%	Volumen de poros acumulado con tamaño de poro de 50 \AA o inferior: 50% o superior

El componente (A) de la presente invención comprende partículas que presentan un volumen de poros pequeño. Las partículas contienen un número reducido de poros con un tamaño de poro comparativamente grande, de 100 \AA o superior, y un gran número de poros finamente dispersados con un tamaño de poro pequeño, inferior a 100 \AA . Las partículas consisten de partículas primarias pequeñas que se agregan formando partículas secundarias. El diámetro medio de las partículas primarias es de entre 0,01 y 0,1 μm .

Debido a las características morfológicas anteriormente indicadas de las partículas, el componente catalizador sólido de la presente invención preparado mediante copolimerización en bloque de propileno-etileno, que consiste de la polimerización de propileno seguido de la copolimerización de etileno-propileno, contiene partículas muy pequeñas del copolímero de etileno-propileno (el componente caucho) producidas durante la copolimerización de etileno-propileno. Las partículas de copolímero de etileno-propileno se encuentran dispersadas en torno a las partículas de polímero de propileno (o matriz) y finamente dispersadas conjuntamente con las partículas de polímero de propileno. Además, en el caso de que la proporción del componente caucho se incremente en la etapa de copolimerización en bloque de propileno-etileno, las partículas de polímero de propileno en el copolímero en bloque se micronizan adicionalmente. El componente caucho se forma entre las partículas de polímero de propileno micronizado, en las que puede producirse un copolímero en bloque de propileno que contiene el componente caucho a una proporción muy alta. Además, debido a que las partículas extremadamente pequeñas micronizadas del componente caucho

resultan difíciles de depositar sobre la superficie de las partículas de polímero, el polímero resultante presenta una fluidez excelente y se adhiere con dificultad.

5 Dicho componente catalizador sólido se prepara provocando que un compuesto de magnesio, haluro de titanio y un compuesto donador de electrones entren en contacto. A modo del compuesto de magnesio preferentemente se utiliza un magnesio halogenado, tal como dicloruro de magnesio, o un alcoxi-magnesio. A título de ejemplos de dialcoxi-magnesio se indican dietoxi-magnesio, dipropoxi-magnesio, dibutoxi-magnesio, etoxipropoxi-magnesio y butoxietoxi-magnesio. De ellos, resultan preferentes el dicloruro de magnesio y el dietoxi-magnesio. Con el fin de preparar el componente catalizador sólido que presenta las características de partícula anteriormente indicadas, resulta preferente que dichos compuestos de magnesio utilizados como portador presenten las mismas características de partícula que las partículas del componente catalizador sólido indicado anteriormente. Dicho portador de compuesto de magnesio puede prepararse mediante diversos métodos. En el caso del dicloruro de magnesio o del dietoxi-magnesio, dichos compuestos en primer lugar se pulverizan en partículas finas por medio de la trituración mecánica o el machacado utilizando un molino vibratorio o un homogeneizador, y después se agregan entre sí mediante secado por pulverización para producir partículas de portador.

15 El dietoxi-magnesio resulta particularmente preferente entre los compuestos de magnesio anteriormente indicados. La densidad en masa de dietoxi-magnesio se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,20 y 0,40 g/ml, preferentemente de entre 0,23 y 0,37 g/ml, y más preferentemente de entre 0,25 y 0,35 g/ml. En el caso de que la densidad en masa del dietoxi-magnesio sea inferior a 0,20 g/ml, no resulta posible obtener poliolefina de elevada densidad en masa y elevada estereorregularidad. En el caso de que la densidad en masa sea superior a 0,40 g/ml, las propiedades de las partículas de poliolefina resultantes resultan negativamente afectadas. La densidad en masa se mide según la norma JIS K6721 (1977).

25 El volumen de poros de dietoxi-magnesio preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 0,01 y 0,1 ml/g, más preferentemente de entre 0,01 y 0,06 ml/g, y todavía más preferentemente de entre 0,015 y 0,05 ml/g. Al polimerizar las olefinas utilizando el componente catalizador sólido preparado a partir de dietoxi-magnesio poroso con un volumen de poros comparativamente pequeño de un intervalo especificado, pueden obtenerse a rendimiento elevado polímeros de elevada estereorregularidad y excelentes propiedades de partícula. Además, en el caso de la copolimerización en bloque, pueden obtenerse copolímeros con excelentes propiedades de partícula a rendimiento elevado aunque los copolímeros contengan una proporción elevada de polímeros de caucho.

30 La distribución del volumen de los poros del dietoxi-magnesio representada por $\ln(R90/R10)$, en donde R90 es el radio de partícula en el 90% del volumen integrado de los poros y R10 es el radio de partícula en el 10% del volumen integrado de los poros, es de 1,5 ó superior, preferentemente de entre 1,5 y 3,5, y más preferentemente de entre 2,0 y 3,0. Esta distribución de volumen de poros bastante ancha resulta preferente. La distribución de volumen de poros en la presente memoria se mide mediante un método isotérmico de adsorción de gas nitrógeno.

35 El área superficial específica de adsorción del nitrógeno (N_2SA) del dietoxi-magnesio se encuentra comprendido en el intervalo de entre 5 y 50 m^2/g , preferentemente de entre 10 y 40 m^2/g , y más preferentemente de entre 15 y 30 m^2/g . Las partículas preferentemente son globulares u ovals, con una distribución estrecha. La expresión "globular u oval" tal como se utiliza para la forma de las partículas no se refiere necesariamente a una forma perfectamente globular u oval con una superficie lisa según se observa al microscopio, sino que puede incluir partículas que presentan una proporción (l/w) de diámetro del eje mayor (l) a diámetro del eje menor (w) habitualmente de 3 ó inferior, preferentemente de entre 1 y 2, y más preferentemente de entre 1 y 1,5. Por lo tanto, pueden utilizarse partículas de dietoxi-magnesio con forma de una patata que presenten una superficie irregular. El componente catalizador sólido preparado a partir de partículas de dietoxi-magnesio con dicha forma globular u oval también se encuentra en forma de partículas globulares u ovals. Las poliolefinas producidas utilizando dicho componente catalizador sólido también presentan la forma de partículas globulares u ovals, proporcionando al polímero una fluidez excelente. De esta manera, esta característica proporciona una ventaja al procedimiento de fabricación de poliolefina.

40 El diámetro de partícula medio del dietoxi-magnesio se encuentra comprendido en el intervalo de entre 1 y 100 μm , preferentemente de entre 10 y 80 μm , y más preferentemente de entre 15 y 60 μm . Preferentemente se utiliza dietoxi-magnesio con una distribución de partículas estrecha que contiene únicamente una cantidad reducida de partículas finas o gruesas. Específicamente, el contenido de partículas con un diámetro inferior a 5 μm debe ser inferior al 20% en peso, preferentemente inferior al 15% en peso, y más preferentemente inferior al 10% en peso, y el contenido de partículas con un diámetro de partícula superior a 100 μm debe ser inferior al 10% en peso, y preferentemente inferior al 5% en peso. Además, la distribución de tamaños de partícula representada por $(D90-D10)/D50$, en la que D90 es el tamaño de partícula en el 90% en peso de la distribución integrada de tamaños de partícula, D10 es el tamaño de partícula en el 10% en peso de la distribución integrada de tamaños de partícula, y D50 es el tamaño de partícula en el 50% en peso de la distribución integrada de tamaños de partícula, es de 3 ó inferior, preferentemente de 2,5 ó inferior, y más preferentemente de 2 ó inferior. Resulta posible reducir las partículas finas de la poliolefina resultante mediante la utilización de dialcoxi-magnesio que contenga una cantidad reducida de partículas finas.

El método siguiente, por ejemplo, preferentemente se utiliza para la preparación del dietoxi-magnesio en forma de partículas globulares u ovals que presentan una densidad en masa mayor, un volumen de poros especificado y una distribución de tamaños de partícula estrecha que contenga únicamente una cantidad reducida de partículas finas o gruesas.

5 Se hacen reaccionar directamente magnesio metálico y etanol en ausencia de un solvente utilizando un catalizador para producir dietoxi-magnesio. En la reacción, la cantidad de magnesio metálico añadido al sistema de reacción que consiste del magnesio metálico y etanol, en términos de la proporción en peso respecto al etanol, se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1:9 y 1:15. Esta cantidad de magnesio metálico y etanol se añade
10 continuamente o intermitentemente al sistema de reacción de etanol durante un periodo de entre 5 y 80 minutos. A continuación, la mezcla se mantiene durante 1 a 30 horas bajo reflujo de etanol para llevar a cabo una reacción de envejecimiento.

15 El magnesio metálico utilizado en dicho método preferentemente se encuentra en forma de partículas finas con un tamaño de partícula de entre varias decenas y varios cientos de tamaño de malla, más concretamente de aproximadamente 100 de malla, mostrando una excelente reactividad.

A modo de catalizador puede utilizarse un haluro de alquilo, tal como bromuro de metilo, cloruro de metilo, bromuro de etilo y cloruro de etilo; un haluro de metal, tal como cloruro de magnesio y cloruro de aluminio; un dialcoxi-magnesio, tal como dietoxi-magnesio; yodo; y ésteres acéticos. De entre ellos resulta preferente el yodo.
20

Para preparar el componente catalizador sólido que presenta el diámetro medio de partícula, área superficial específica, volumen de poros y distribución de tamaños de poro anteriormente indicados, resulta importante que, además de presentar las características anteriormente indicadas, el dietoxi-magnesio se encuentre presente en
25 forma de partículas primarias finas y partículas secundarias, estando formadas las partículas secundarias de varias partículas primarias agregadas con un determinado grado de fuerza. El tamaño de las partículas primarias es de entre 0,01 y 0,1 μm . Este dietoxi-magnesio puede obtenerse ajustando convenientemente las condiciones de preparación. Pueden prepararse partículas primarias de menor tamaño mediante el incremento de la velocidad inicial de reacción. Un medio específico incluye un método para incrementar la cantidad de catalizador utilizada en la
30 reacción entre magnesio metálico y etanol; por ejemplo, añadiendo un catalizador tal como yodo en una cantidad de 0,1 g o más, preferentemente 0,13 g o más, y más preferentemente 0,15 ó mas por cada gramo de magnesio metálico, un método para incrementar la tasa de adición al añadir continua o intermitentemente el magnesio metálico y el etanol al sistema de reacción de etanol, y similares.

35 A título de ejemplos específicos de haluro de titanio pueden mencionarse TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$. De ellos, preferentemente se utiliza TiCl_4 . Dichos haluros de titanio tetravalente pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

40 El compuesto donador de electrones es un compuesto orgánico que contiene un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Son ejemplos los alcoholes, fenoles, éteres, ésteres, cetonas, haluros de ácido, aldehídos, aminas, amidas, nitrilos, isocianatos y compuestos de organosilicio que contienen un enlace Si-O-C.

Entre los ejemplos específicos se incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol y 2-etilhexanol; fenoles, tales como fenol y cresol; éteres, tales como éter metílico, éter etílico, éter propílico, éter butílico, éter amílico, éter difenílico, 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno y 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano; ésteres de ácido monocarboxílico, tales como formato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de octilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, butirato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo y anisato de etilo; ésteres de ácido dicarboxílico, tales como maleato de dietilo, maleato de dibutilo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de dipropilo, adipato de dibutilo, adipato de diisodecilo, adipato de dioctilo y diéster de ácido ftálico; cetonas, tales como acetona, metilacetona, metilbutilcetona, acetofenona y benzofenona; haluros de ácido, tales como dicloruro de ácido ftálico y dicloruro de ácido tereftálico; aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído, octilaldehído y benzaldehído; aminas, tales como metilamina, etilamina, tributilamina, piperidina, anilina y piridina; amidas, tales como amida de ácido oleico y amida de ácido esteárico; nitrilos, tales como acetonitrilo, benzonitrilo y trinitrilo; isocianatos, tales como isocianato de metilo e isocianato de etilo; y compuestos de organosilicio que contienen un enlace Si-O-C, tales como fenil-alcoxisilano, alquil-alcoxisilano, fenilalquil-alcoxisilano, cicloalquil-alcoxisilano y cicloalquilalquil-alcoxisilano.
45
50
55

60 De entre dichos compuestos donadores de electrones, resultan preferentes los ésteres, particularmente los diésteres de ácido dicarboxílico aromáticos, siendo los diésteres de ácido ftálico los compuestos ideales. Se indican los compuestos siguientes a título de ejemplos específicos de dichos diésteres de ácido ftálico: ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-isopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de etilmetilo, ftalato de metil(isopropilo), ftalato de etil(n-propilo), ftalato de etil(n-butilo), ftalato de etil(isobutilo), ftalato de di-n-pentilo, ftalato de di-isopentilo, ftalato de di-neopentilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis(2,2-dimetilhexilo), ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de di-n-nonilo, ftalato de di-isodecilo, ftalato
65

de bis(2,2-dimetilheptilo), ftalato de n-butil(isohexilo), ftalato de n-butil(2-etilhexilo), ftalato de n-pentilhexilo, ftalato de n-pentil(isohexilo), ftalato de isopentil(heptilo), ftalato de n-pentil(2-etilhexilo), ftalato de n-pentil(isononilo), ftalato de isopentil(n-decilo), ftalato de n-pentilundecilo, ftalato de isopentil(isohexilo), ftalato de n-hexil(2,2-dimetilhexilo), ftalato de n-hexil(2-etilhexilo), ftalato de n-hexil(isononilo), ftalato de n-hexil(n-decilo), ftalato de n-heptil(2-etilhexilo), ftalato de n-heptil(isononilo), ftalato de n-heptil(neodecilo) y ftalato de 2-etilhexil(isononilo). Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más. Los compuestos éster anteriormente indicados preferentemente se utilizan en una combinación de dos o más. En este caso, los ésteres se combinan de manera que el número total de átomos de carbono en el grupo alquilo que presenta un éster pueda diferir en 4 ó más respecto al número presentado por otros ésteres.

También puede utilizarse preferentemente un diéster de ácido ftálico en el que uno o dos átomos de hidrógeno en el anillo aromático se sustituyan por un grupo alquilo que presenta 1 a 5 átomos de carbono o un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo o flúor. A título de ejemplos específicos se indican 4-metilftalato de dineopentilo, 4-etilftalato de dineopentilo, 4,5-dimetilftalato de dineopentilo, 4,5-dietilftalato de dineopentilo, 4-cloroftalato de dietilo, 4-cloroftalato de di-n-butilo, 4-cloroftalato de diisobutilo, 4-cloroftalato de diisohexilo, 4-cloroftalato de diisooctilo, 4-bromoftalato de dietilo, 4-bromoftalato de di-n-butilo, 4-bromoftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de diisohexilo, 4-bromoftalato de diisooctilo, 4-bromoftalato de diisoneopentilo, 4,5-dicloroftalato de dietilo, 4,5-dicloroftalato de diisohexilo y 4,5-dicloroftalato de diisooctilo.

El componente catalizador sólido se prepara provocando que el compuesto de magnesio, el compuesto halogenado de titanio y el compuesto donador de electrones entren en contacto. Aunque el contacto puede llevarse a cabo en ausencia de un solvente orgánico inerte, la presente dicho solvente resulta preferible para facilitar el procesamiento. A modo de los solventes orgánicos inertes utilizados en la presente memoria pueden indicarse hidrocarburos saturados, tales como hexano, heptano y ciclohexano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; hidrocarburos halogenados, tales como ortodoclorobenceno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y dicloroetano. De ellos, preferentemente se utilizan los hidrocarburos aromáticos que son líquidos a temperatura ordinaria con un punto de ebullición de entre aproximadamente 90°C y 150°C, concretamente tolueno, xileno y etilbenceno. La puesta en contacto de dichos componentes se lleva a cabo en un recipiente dotado de un agitador en una atmósfera de gas inerte de la que se ha eliminado el agua bajo agitación. Durante el contacto de los componentes mediante agitación de la mezcla o al llevar a cabo un tratamiento desnaturalizante mediante dispersión o suspensión de los componentes, la mezcla se agita a una temperatura comparativamente baja, de aproximadamente la temperatura ambiente. En el caso de que deba obtenerse un producto de reacción haciendo reaccionar los componentes después del contacto, la agitación preferentemente se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 40°C a 130°C. La reacción no transcurre suficientemente a una temperatura de reacción inferior a 40°C, resultando en un componente catalizador sólido con propiedades inadecuadas. Por otra parte, el control de la reacción resulta difícil a una temperatura superior a 130°C debido a la vaporización del solvente. El tiempo de reacción es de 1 minuto o más, preferentemente diez minutos o más, y todavía más preferentemente 30 minutos o más. En el caso de que se utilice el compuesto específico de magnesio anteriormente indicado a modo de portador, el componente catalizador sólido debe prepararse provocando la entrada en contacto del compuesto de magnesio con el compuesto de haluro de titanio y el compuesto donador de electrones, manteniendo simultáneamente las características de partícula. En particular, en el caso de que se utilice dietoxi-magnesio, tiene lugar una rápida reacción de halogenación al poner en contacto el dietoxi-magnesio con un compuesto de haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio, a una temperatura superior a 0°C, generando calor, que puede destruir las partículas de dietoxi-magnesio. En consecuencia, resulta destruida incluso la unidad de partícula primaria, dando lugar a unos polvos finos. Por lo tanto, debe procurarse eliminar el calor de la reacción durante una etapa temprana de la reacción catalítica. El enfriamiento del sistema de reacción a 0°C o temperatura inferior es un método suficiente.

Puede proporcionarse el método siguiente a título de ejemplo de un método preferente para preparar el componente catalizador sólido. Por ejemplo, se prepara una suspensión mediante la suspensión de dialcoxi-magnesio en un compuesto hidrocarburo aromático, tal como tolueno, que es líquido a una temperatura ordinaria. A continuación, dicha suspensión se añade a tetracloruro de titanio, manteniendo una temperatura de reacción baja. La temperatura preferentemente es de entre -15°C y 5°C, y más preferentemente de entre -10°C y 0°C. Tras la adición, se mantiene el sistema de reacción a una temperatura más baja, preferentemente de entre -15°C y 5°C, y más preferentemente de entre -10°C y 0°C, permitiendo de esta manera que la mezcla envejezca. A continuación se calienta la mezcla y se hace reaccionar a una temperatura de entre 70°C y 120°C. En este caso, un compuesto donador de electrones, tal como un diéster de ácido ftálico, entra en contacto con la suspensión a una temperatura de entre -20°C y 130°C, antes o después de entrar en contacto con el tetracloruro de titanio, obteniendo de esta manera un producto de reacción sólido. Tras lavar el producto de reacción sólido con un compuesto hidrocarburo aromático que es líquido a una temperatura ordinaria, se añade nuevamente tetracloruro de titanio en presencia de un compuesto hidrocarburo aromático para llevar a cabo la reacción a catalítica a una temperatura de entre 70°C y 120°C. El producto resultante se lava con un compuesto hidrocarburo que es líquido a una temperatura ordinaria para obtener el componente catalizador sólido. El contacto repetido con el tetracloruro de titanio es una forma de realización preferente para mejorar la actividad catalítica.

La proporción entre los compuestos utilizados para la generación del componente catalizador sólido no puede definirse genéricamente debido a que dicha proporción varía según el procedimiento utilizado. Por ejemplo, se utiliza

el compuesto de haluro de titanio en una cantidad de entre 0,5 y 100 moles, preferentemente de entre 0,5 y 50 moles, todavía más preferentemente de entre 1 y 10 moles y el compuesto donador de electrones se utiliza en una cantidad de entre 0,01 y 10 moles, preferentemente de entre 0,01 y 1 mol, y todavía más preferentemente de entre 0,02 y 0,6 moles por cada mol del compuesto de magnesio.

Los compuestos representados mediante la fórmula (1) anteriormente indicada pueden proporcionarse como el compuesto de organoaluminio (B) (en lo sucesivo ocasionalmente denominado simplemente "compuesto (B)"), que puede utilizarse para preparar la composición catalizadora sólida para la polimerización de olefinas en la presente invención. A título de ejemplos específicos de dichos compuestos de organoaluminio (B), se indican trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio y haluro de dietilaluminio. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más. Preferentemente se utilizan trietilaluminio y triisobutilaluminio.

Además de los componentes anteriormente indicados, puede utilizarse un compuesto donador de electrones externo (en lo sucesivo ocasionalmente denominado simplemente "componente (C)") para preparar el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas en la presente invención. A modo del compuesto donador de electrones externo, pueden utilizarse los mismos compuestos donadores de electrones para formar el componente catalizador sólido indicado anteriormente. Son compuestos particularmente preferentes para este propósito éteres tales como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano; ésteres, tales como benzoato de metilo y benzoato de etilo, y compuestos de organosilicio.

Como compuestos de organosilicio utilizados a modo de compuesto donador de electrones externo (C), pueden indicarse compuestos de la fórmula (5) a continuación:



en la que R^2 representa individualmente un grupo alquilo que presenta 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo; R^3 individualmente representa un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo; siendo R^2 y R^3 iguales o diferentes; y q es un número entero que satisface la fórmula $0 \leq q \leq 3$.

A título de ejemplos de dicho compuesto de organosilicio pueden indicarse fenil-alcoxisilano, alquil-alcoxisilano, fenilalquil-alcoxisilano, cicloalquil-alcoxisilano y cicloalquilalquil-alcoxisilano.

Pueden proporcionarse los compuestos siguientes a título de ejemplos específicos de dichos compuestos de organosilicio: trimetil-metoxisilano, trimetil-etoxisilano, tri-n-propil-metoxisilano, tri-n-propil-etoxisilano, tri-n-butil-metoxisilano, tri-iso-butil-metoxisilano, tri-t-butil-metoxisilano, tri-n-butil-etoxisilano, triciclohexil-metoxisilano, triciclohexil-etoxisilano, ciclohexildimetil-metoxisilano, ciclohexildietil-metoxisilano, ciclohexil-dietil-etoxisilano, dimetil-dimetoxisilano, dimetil-dietoxisilano, di-n-propil-dimetoxisilano, dimetil-dietoxisilano, di-n-propil-dimetoxisilano, di-iso-propil-dimetoxisilano, di-n-propil-dietoxisilano, di-isopropil-dietoxisilano, di-n-propil-dietoxisilano, diisopropil-dietoxisilano, di-n-butil-dimetoxisilano, diisobutil-dimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, di-n-butil-dietoxisilano, n-butilmetil-dimetoxisilano, bis(2-etilhexil)-dimetoxisilano, bis(2-etilhexil)-dietoxisilano, dicitropentil-dimetoxisilano, dicitropentil-dietoxisilano, dicitrohexil-dimetoxisilano, dicitrohexil-dietoxisilano, bis(3-metil-ciclohexil)-dimetoxisilano, bis(4-metilciclohexil)-dimetoxisilano, bis(3,5-dimetilciclohexil)-dimetoxisilano, ciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, ciclohexilciclopentil-dietoxisilano, ciclohexilciclopentil-dipropoxisilano, 3-metilciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, 4-metil-ciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, 3,5-dimetilciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, 3-metilciclohexilciclohexil-dimetoxisilano, 4-metilciclohexilciclohexil-dimetoxisilano, 3,5-dimetilciclohexilciclohexil-dimetoxisilano, ciclopentilmetil-dimetoxisilano, ciclopentilmetil-dietoxisilano, ciclopentiletil-dietoxisilano, ciclopentil-(isopropil)-dimetoxisilano, ciclopentil(isobutil)-dimetoxisilano, ciclohexilmetilo, dimetoxisilano, ciclohexilmetil-dietoxisilano, ciclohexiletil-dimetoxisilano, ciclohexiletil-dietoxisilano, ciclohexil(n-propil)-dimetoxisilano, ciclohexil(isopropil)-dimetoxisilano, ciclohexil(n-propil)-dietoxisilano, ciclohexil(isobutil)-dimetoxisilano, ciclohexil(n-butil)-dietoxisilano, ciclohexil(n-pentil)-dimetoxisilano, ciclohexil(n-pentil)-dietoxisilano, difenil-dimetoxisilano, difenil-dietoxisilano, fenilmetil-dimetoxisilano, fenilmetil-dietoxisilano, feniletil-dimetoxisilano, feniletil-dietoxisilano, metil-trimetoxisilano, metil-trietoxisilano, etil-trimetoxisilano, etil-trietoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, isopropil-trimetoxisilano, n-propil-trietoxisilano, isopropil-trietoxisilano, n-butil-trimetoxisilano, isobutil-trimetoxisilano, t-butil-trimetoxisilano, n-butil-trietoxisilano, 2-etilhexil-trimetoxisilano, 2-etilhexil-trietoxisilano, ciclopentil-trimetoxisilano, ciclopentil-trietoxisilano, ciclohexil-trimetoxisilano, ciclohexil-trietoxisilano, vinil-trimetoxisilano, vinil-trietoxisilano, fenil-trimetoxisilano, fenil-trietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano. De ellos, son compuestos preferentes: di-n-propil-dimetoxisilano, diisopropil-dimetoxisilano, di-n-butil-dimetoxisilano, diisobutil-dimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, di-n-butil-dietoxisilano, t-butildimetoxisilano, dicitrohexil-dimetoxisilano, dicitrohexil-dietoxisilano, ciclohexilmetil-dimetoxisilano, ciclohexilmetil-dietoxisilano, ciclohexiletil-dimetoxisilano, ciclohexiletil-dietoxisilano, dicitropentil-dimetoxisilano, dicitropentil-dietoxisilano, ciclopentilmetil-dimetoxisilano, ciclopentilmetil-dietoxisilano, ciclopentiletil-dietoxisilano, ciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, ciclohexilciclopentil-dietoxisilano, 3-metilciclohexilciclopentil-dimetoxisilano, 4-metilciclohexilciclopentil-dimetoxisilano y 3,5-dimetilciclohexilciclopentil-

dimetoxisilano. Puede utilizarse en la presente invención cualquier tipo de estos compuestos de organosilicio (C) o una combinación de os o más tipos de estos compuestos.

5 El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención comprende el componente (A), el componente (B) y el componente (C) anteriormente indicados. La polimerización o copolimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia de dicho catalizador. A modo de olefinas pueden utilizarse etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinil-ciclohexano, individualmente o en una combinación de dos o más. De ellos, pueden utilizarse convenientemente etileno, propileno y 1-buteno, siendo el propileno una olefina particularmente preferente. El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención resulta adecuado para la utilización en la copolimerización, en particular la copolimerización en bloque, de propileno y otras olefinas. A modo de olefinas copolimerizadas puede utilizarse etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinil-ciclohexano, individualmente o en una combinación de dos o más. De ellos, pueden utilizarse convenientemente etileno y 1-buteno.

10 La proporción entre componentes (A) y (C) no se encuentra específicamente limitada en la medida en que dicha proporción no influye sobre el efecto de la presente invención. Habitualmente, el compuesto de organoaluminio (B) se utiliza en una cantidad de entre 1 y 2.000 moles, y preferentemente de entre 50 y 1.000 moles, por cada mol de átomos de titanio en el componente catalizador sólido (A). El compuesto donador de electrones externo (C) se utiliza en una cantidad de entre 0,002 y 10 moles, preferentemente de entre 0,01 y 2 moles, y más preferentemente de entre 0,01 y 0,5 moles, por cada mol del compuesto de organoaluminio (B).

15 Aunque el orden de contacto de dichos componentes es opcional, resulta deseable añadir en primer lugar el compuesto de organoaluminio (B) al sistema de polimerización, después añadir el compuesto donador de electrones externo (C) para que entre en contacto con el compuesto de organoaluminio (B) y añadir el componente catalizador sólido (A) para que entre en contacto con la mezcla resultante.

20 La polimerización puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un solvente orgánico. Pueden utilizarse monómeros de olefina tales como el propileno en estado gaseoso o líquido. La reacción de polimerización preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 200°C o inferior, y preferentemente a 100°C o inferior, bajo una presión de 10 MPa o inferior, y preferentemente de 5 MPa o inferior. Puede utilizarse un sistema de polimerización continua o un sistema de polimerización por lotes para la reacción de polimerización. Además, la polimerización puede completarse en una etapa o en dos o más etapas.

25 Durante la polimerización de las olefinas utilizando el catalizador anteriormente indicado, resulta deseable polimerizar preliminarmente las olefinas antes de la reacción principal de polimerización con el fin de mejorar la actividad catalítica, la estereorregularidad y las propiedades de las partículas de polímero resultantes. Además de las olefinas utilizadas en la reacción principal de polimerización, pueden utilizarse monómeros tales como estireno en la polimerización preliminar. Aunque el orden de contacto de los componentes y monómeros al llevar a cabo la polimerización preliminar es opcional, resulta deseable añadir en primer lugar el compuesto de organoaluminio (B) al sistema de polimerización preliminar en un gas inerte o en la atmósfera de gas olefina que debe polimerizarse, tal como propileno, añadir el componente catalizador sólido (A) y después añadir una olefina, tal como propileno y/o otra u otras olefinas. En el caso de que la polimerización preliminar se lleve a cabo en combinación con el compuesto de organosilicio (C), resulta deseable añadir en primer lugar el compuesto de organoaluminio (B) al sistema de polimerización preliminar en un gas inerte o en la atmósfera de un gas olefina que debe polimerizarse, tal como propileno, en segundo lugar añadir el compuesto de organosilicio (C), después añadir el componente catalizador sólido (A) y finalmente añadir una olefina, tal como propileno y/o otra u otras olefinas a la mezcla.

30 Para fabricar un copolímero en bloque de propileno, se llevan a cabo dos o más etapas de polimerización, en las que habitualmente se polimeriza propileno en la primera etapa en presencia del catalizador de polimerización, y después se copolimerizan etileno y propileno en la segunda etapa. Resulta posible causar que una α -olefina que no sea el propileno se encuentre presente o causar que dicha α -olefina se homopolimerice en la segunda etapa o después de la segunda etapa. A modo de α -olefina pueden indicarse etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, vinil-ciclohexano, 1-hexeno y 1-octeno. Específicamente, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización se ajustan de manera que pueda obtenerse un polímero con un contenido de polipropileno de entre 20% y 80% en peso en la primera etapa; después, en la segunda etapa, se introducen etileno y propileno u otras α -olefinas y se polimerizan, obteniendo un polímero con un contenido de caucho de entre 20% y 80% en peso. La polimerización preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 200°C o inferior, y preferentemente a 100°C o a una temperatura inferior, bajo una presión de 10 MPa o inferior, y preferentemente de 5 MPa o inferior, tanto en la primera como en la segunda etapa. El tiempo de polimerización en cada etapa, o el tiempo de residencia en el caso de la polimerización continua, habitualmente es de entre 1 minuto y 5 horas. Como método de polimerización puede indicarse la polimerización en suspensión utilizando un solvente hidrocarburo inerte, tal como ciclohexano o heptano; la polimerización en masa utilizando un solvente, tal como propileno licuado; y la polimerización en fase vapor que se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de un solvente. La polimerización en masa y la polimerización en fase vapor resultan preferentes.

35 El copolímero en bloque de propileno de la presente invención es un copolímero en bloque que comprende entre 20% y 80% en peso, y preferentemente entre 30% y 70% en peso, de un polímero de propileno (en lo sucesivo

ocasionalmente denominado "porción de PP") y entre 20% y 80% en peso, y preferentemente entre 30% y 70% en peso, de un copolímero de etileno-propileno (en lo sucesivo ocasionalmente denominado "porción de caucho"), en el que las secciones de copolímero amorfo de etileno-propileno (en lo sucesivo ocasionalmente denominadas "secciones de caucho" se dispersan finalmente en el polímero de propileno. En otras palabras, el polímero de propileno y el copolímero de etileno-propileno se enredan entre sí, formando secciones de polímero de propileno amorfo y secciones de copolímero de etileno-propileno amorfo (en lo sucesivo ocasionalmente denominadas "secciones de PP"), en el que al convertir las secciones de caucho en un círculo con el mismo área, dicho círculo presenta un diámetro medio (Dr) que satisface la fórmula (2) anteriormente indicada, y preferentemente la fórmula (6) a continuación:

$$0,02 \leq Dr (\mu\text{m}) \leq 0,0045xA \quad (6)$$

en la que A se ha definido anteriormente, y más preferentemente, la fórmula (7) a continuación:

$$0,02 \leq Dr (\mu\text{m}) \leq 0,004xA \quad (7)$$

en la que A se ha definido anteriormente.

Además, en el copolímero en bloque de propileno de la presente invención resulta preferente que el diámetro de las partículas en el 90% de la distribución acumulada de diámetros de partícula de las secciones de copolímero de etileno-propileno (Dr90) satisfaga la fórmula (4) a continuación:

$$Dr90 (\mu\text{m}) \leq 0,01xA \quad (4)$$

en la que A se ha definido anteriormente, y más preferentemente la fórmula (8) a continuación:

$$0,05 \leq Dr90 (\mu\text{m}) \leq 0,01xA \quad (8)$$

en la que A se ha definido anteriormente.

Las figuras 2 y 3 son fotografías de MET (microscopía electrónica de transmisión) de secciones de los copolímeros en bloque de propileno de la presente invención, en donde la figura 2 muestra la fotografía de MET de una sección del copolímero en bloque de propileno que contiene 72,1% en peso de porción de PP y 27,9% en peso de porción de caucho, y la figura 3 muestra la fotografía de MET de una sección del copolímero en bloque de propileno que contiene 36,5% en peso de porción de PP y 63,5% en peso de porción de caucho. Tal como puede observarse en estas fotografías, en el copolímero en bloque de propileno de la presente invención se observan secciones de caucho amorfo muy pequeñas (porciones negras) fina o altamente dispersadas en las porciones de PP (porciones blancas), o las porciones de PP y las porciones de caucho se encuentran enredadas entre sí. En el caso de que la cantidad de porciones de PP sea elevada, se observa dispersión de las secciones de caucho en la matriz de porciones de PP en forma de pequeñas grietas o islas en la matriz. En el caso de que la cantidad de porciones de caucho sea elevada, se observa la dispersión de las secciones de PP en la matriz de las porciones de caucho en forma de pequeñas grietas o islas en la matriz. En el caso de que la proporción de porciones de PP y de porciones de caucho sea más similar, por ejemplo en el caso de que la proporción sea de 30% a 70% en peso: 70% a 30% en peso, resulta difícil identificar cuál es la fase matriz y cuál es la fase dispersa en las fotografías en las que se encuentran mezclados materiales amorfos finos (ver las figuras 2 y 3).

En la presente invención, una sección de caucho indica una unidad de porción de caucho amorfo (una forma indefinida que incluye una partícula o un hilo) finamente dispersada en la porción de PP. Una sección de caucho independiente se cuenta como una unidad. En el caso de que una multitud de secciones formen una parte continua, un área de una anchura mínima inferior a 0,01 μm se considera una unidad de sección de PP. En la determinación del diámetro medio, se analiza la imagen de la fotografía de MET de la sección de copolímero para calcular el área de sección de cada porción de caucho, y el área calculada se convierte en el diámetro del círculo que es igual a ese área.

Las porciones de caucho pueden incluir un polímero de etileno cristalino. En el caso de que las porciones de caucho se formen a partir del polímero de etileno cristalino y el caucho copolímero de etileno-propileno, la cantidad de polímero de etileno cristalino en las porciones de caucho se encontrará comprendida en el intervalo de entre 1% y 80% en peso, y preferentemente de entre 10% y 50% en peso, siendo el resto el caucho copolímero de etileno-propileno.

Además, en el copolímero en bloque de propileno de la presente invención, el diámetro medio (Dpp) de la sección de polímero propileno (en lo sucesivo ocasionalmente denominada "sección de PP") satisface la fórmula (3) a continuación:

$$5,0 \geq Dpp \geq e^{-0,02xA} \quad (3)$$

en la que A se ha definido anteriormente.

En la presente invención, la sección de PP indica una unidad de partícula, en torno a la cual se encuentran presentes porciones de caucho amorfo (una forma indefinida que incluye una partícula y un hilo). Una sección de PP independiente se cuenta como una unidad. En el caso de que una multitud de secciones forme una parte continua, se considera que un área con una anchura mínima inferior a 0,2 μm es una unidad de porción de caucho. En la determinación del diámetro medio, la imagen de la fotografía de MET de la sección de polímero se analiza para calcular el área de sección de cada porción de PP, y el área calculada se convierte en el diámetro del círculo que es igual a ese área.

De esta manera, el diámetro medio de las secciones de PP que son partículas de PP se reduce a medida que la proporción de porción de caucho (proporción de bloque) se incrementa. De esta manera, la estructura del copolímero en bloque de propileno de la presente invención difiere básicamente de los copolímeros en bloque de propileno convencionales. Las porciones de PP de los copolímeros en bloque de propileno convencionales no pudieron identificarse como una sección de PP, sino que básicamente se encuentra en forma de una matriz continua que presenta poros en los que se encuentran presentes las porciones de caucho. Sin embargo, el copolímero en bloque de propileno de la presente invención forma unidades de secciones de PP, presentando cada una un diámetro (o volumen) medio muy pequeño, particularmente en el caso de que la proporción de porciones de caucho exceda el 50% en peso. Las porciones de caucho que son amorfas o presentan una forma indefinida, incluyendo las partículas e hilos que presentan un diámetro muy pequeño, se encuentran presentes en torno o en el interior de las secciones de PP.

El diámetro medio de las secciones de PP en el copolímero en bloque de propileno de la presente invención es 0,5 a 20 veces, preferentemente 1,0 a 15 veces, y particularmente preferentemente 3,0 a 12 veces el diámetro medio de las secciones de caucho. El diámetro medio de las secciones de PP en el copolímero en bloque de propileno varía según la proporción de porciones de caucho. El diámetro medio de las secciones de PP en el copolímero en bloque de propileno varía según la proporción de porciones de caucho. A medida que la proporción de porciones de caucho se incrementa, se reduce el diámetro medio de las secciones de PP y, a la inversa, se incrementa el diámetro medio de las secciones de caucho.

Concretamente, las partículas de PP son más finas a medida que la proporción de porciones de caucho se incrementa. Debido a que las porciones de caucho pueden encontrarse finamente dispersadas en las porciones de PP de esta manera, resulta posible incrementar las porciones de caucho hasta el 50% o más. Incluso en el caso de que la proporción de porciones de caucho excede el 50%, las porciones de caucho no se depositan sobre la superficie de las partículas de polímero, las partículas de polímero no muestran adhesión y se mantiene la fluidez.

Se muestran características deseables del copolímero en bloque de propileno de la presente invención en la Tabla 2. En la Tabla 2, "MFR" indica velocidad de flujo fundido y "(η)" indica viscosidad limitante.

Tabla 2

	Porción de PP	Porción de caucho
MFR (g/10 minutos)	0,1 a 500	-
(η)	-	1,0 a 20
Soluble en xileno (% en peso)	-	15 a 70
Contenido de etileno (% en peso)	-	10 a 90
Insoluble en xileno (% en peso)	30 a 85	20 a 80

El copolímero en bloque de propileno de la presente invención se encuentra en forma de partículas que presentan un diámetro medio de entre 100 y 5.000 μm. La cantidad de copolímero de etileno-propileno que se deposita sobre la superficie de las partículas es de 0,3% en volumen o menos, preferentemente de 0,2% en volumen o menos, y particularmente preferentemente 0,1% en volumen o menos del total de copolímero de etileno-propileno. Esta cantidad muy reducida de porciones de caucho que se encuentra presente sobre la superficie de las partículas de copolímero es otra característica de la presente invención. En el copolímero en bloque de propileno convencional o en el procedimiento de fabricación convencional, las porciones de caucho se forman en el interior de las partículas de polímero o de la matriz de las porciones de PP y no se depositan sobre la superficie en el caso de que la proporción de porciones de caucho sea muy baja. Sin embargo, en el caso de que la proporción de porciones de caucho sea alta, las porciones de PP se craquizan, causando que las porciones de caucho se depositan sobre la superficie del polímero. Por este motivo, las partículas de polímero muestran adhesividad, provocando la agregación de las partículas de polímero debido a la adhesión entre las partículas, lo que provoca problemas en las cañerías de transporte debido a la adhesión de las partículas de polímero a la pared interna del reactor o a la superficie interna de las cañerías. En el copolímero en bloque de propileno de la presente invención, sólo se encuentra presente una cantidad muy pequeña de porciones de caucho sobre la superficie de las partículas de polímero, aunque la proporción de porciones de caucho sea del 50% en peso o superior. De esta manera, el copolímero en bloque de propileno de la presente invención no muestra prácticamente propiedades adhesivas. La proporción de porciones de

caucho depositadas sobre la superficie de las partículas de polímero se determina mediante el análisis de imágenes de la fotografía de MET de la sección de copolímero. El área de las porciones de caucho depositadas sobre la superficie de las partículas de polímero y el área del total de porciones de caucho se convierten en volumen, basándose en el cual puede calcularse la proporción de porciones de caucho sobre la superficie.

5

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación en mayor detalle mediante ejemplos, los cuales se explican a partir de la comparación con ejemplos comparativos.

10

Se evaluaron las propiedades de los polímeros siguiendo los métodos siguientes.

Índice de fundido (el valor del velocidad de flujo fundido (MFR))

15 Se midió el índice de fundido según la norma ASTM D1238.

Módulo flexural

20 Tras la adición de un estabilizador resistente al calor, se peletizó el polímero utilizando un extrusor. Se conformaron los pellets en un objeto para la medición utilizando un aparato de moldeo por inyección. Se midió a 23°C el módulo flexural del objeto formado, según la norma ASTM D790.

Resistencia al impacto Izod

25 Tras la adición de un estabilizador resistente al calor, se peletizó el polímero utilizando un extrusor. Los pellets se conformaron en un objeto para la medición utilizando un aparato de moldeo por inyección. Se midió a 23°C la resistencia al impacto Izod con ranura del objeto moldeado por inyección, según la norma ASTM D256.

Composición del copolímero en bloque de propileno

30

Se analizaron la proporción de porciones de caucho (la proporción en el bloque), la proporción de porciones de caucho sobre la superficie, el diámetro medio de las secciones de PP, el diámetro medio de las secciones de caucho, el diámetro de partícula en el 90% de la distribución acumulada de diámetros de partícula en las secciones de caucho, y Dpp/Dr, utilizando un microscopio de transmisión electrónica (H-7100FA, fabricado por Hitachi, Ltd.) y un procesador de datos de imágenes (LUZEX F-type, fabricado por Nireco Corp.). Se midió el MFR según la norma ASTM D1238. La parte insoluble en xileno de las porciones de PP se midió mediante el método siguiente. Se añadieron 4,0 gramos de un polímero a 200 ml de p-xileno y se disolvieron manteniendo la mezcla en el punto de ebullición (138°C) durante dos horas. La mezcla se enfrió a 23°C y los materiales solubles se separaron de las insolubles mediante filtración. Los materiales solubles se secaron bajo calentamiento y el peso del polímero obtenido de esta manera se determinó como la parte soluble en xileno (% en peso).

35

40

Contenido de etileno, contenido de EPR.

45 Se determinó el contenido de etileno del copolímero en bloque de propileno mediante RMN-¹³C. El contenido de caucho de etileno-propileno (EPR) en el copolímero en bloque de propileno se determinó mediante el método siguiente. En un matraz de 1 litro dotado de un agitador y un tubo de enfriamiento se cargaron 2,5 gramos de un copolímero, 8 mg de 2,6-di-t-butil-p-cresol y 250 ml de p-xileno. La mezcla se agitó en el punto de ebullición hasta disolver el copolímero por completo. El matraz se enfrió hasta la temperatura ambiente y se dejó en reposo durante 15 horas para provocar que precipitasen los componentes sólidos. Se separaron los componentes sólidos de la fase líquida mediante centrifugación y se introdujeron en un vaso y se añadieron a los mismos 500 ml de acetona. Tras agitar durante 15 horas a temperatura ambiente, se filtraron los componentes sólidos y se secaron. Se midió el peso (este peso se indica como "B"). La fase líquida separada se procesó de la misma manera para precipitar los componentes sólidos. Se midió el peso de los componentes sólidos precipitados (este peso se indica como "C"). Se determinó el contenido (% en peso) del componente etileno-propileno (EPR) en el copolímero mediante la fórmula $C(g)/[B(g)+C(g)] \times 100$.

50

55

Fluidez del copolímero en bloque de propileno

60 Se utilizó un aparato dotado de un embudo 1 instalado en el tope, que presentaba un dispositivo de volcado 2 unido a la abertura de descarga, y un receptáculo 3 (diámetro interno: 40 mm, altura: 81 mm) instalado a 38 mm por debajo del dispositivo de volcado 2, tal como se muestra en la figura 4. El embudo presentaba las dimensiones siguientes: diámetro de la abertura superior: 91 mm, diámetro de abertura en la posición del dispositivo de volcado: 8 mm; ángulo de inclinación: 20°; altura hasta la posición del dispositivo de volcado: 114 mm. Se cargó el embudo 1 con 50 gramos de un polímero y se abrió el dispositivo de volcado 2 causando que cayese el polímero dentro del receptáculo 3. Se midió el tiempo necesario para que cayese todo el polímero. El experimento se llevó a cabo utilizando un copolímero en bloque de propileno y un homopolímero de propileno con el mismo componente

65

catalizador sólido que el utilizado para la polimerización del copolímero en bloque de propileno (es decir, el polímero obtenido mediante la reacción de polimerización utilizando únicamente propileno en la preparación del copolímero en bloque de propileno en el Ejemplo 1) para determinar el tiempo necesario para que cayesen los polímeros (T1 y T2, respectivamente). La fluidez se indica mediante la proporción T1/T2.

5

Ejemplo 1

<Preparación de dietoxi-magnesio>

10 Se disolvieron 100 gramos de yodo en 1.000 ml de etanol. Se calentó la solución y se sometió a ebullición bajo reflujo. Se añadió continuamente una suspensión de magnesio metálico y etanol a la mezcla durante dos horas, de manera que se añadió un total de 500 gramos de magnesio metálico haciendo reaccionar simultáneamente la mezcla bajo reflujo. La cantidad de etanol añadida fue de 7,6 litros. Tras envejecer durante 3 horas, el producto sólido resultante se lavó con etanol y se secó, obteniendo dietoxi-magnesio en polvo. El dietoxi-magnesio se analizó, encontrándose las propiedades siguientes: densidad en masa: 0,31 g/ml; área superficial específica (N₂SA): 19,8 m²/g; esfericidad (l/w): 1,10; diámetro de partícula medio: 25 μm; volumen de poros: 0,02 ml/g; distribución de tamaños de poro [ln(R90/R10)]: 2,30; contenido de partículas con un diámetro de 5 μm o menos: 5%, distribución de tamaños de partícula [(D90-D10)/D50]: 1,05.

15

20 <Preparación del componente catalizador sólido>

Un matraz de fondo redondo de 2.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con 150 gramos del dietoxi-magnesio anteriormente indicado, 750 ml de tolueno y 54 ml de di-n-butil-ftalato con el fin de preparar una suspensión. La suspensión se añadió continuamente durante una hora a una solución de 450 ml de tolueno y 300 ml de tetracloruro de titanio en un matraz de fondo redondo de 3.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno. En este caso, se mantuvo el sistema de reacción a -5°C. La solución mezclada anteriormente indicada se agitó durante una hora, manteniendo la temperatura a -5°C. A continuación, se elevó la temperatura a 100°C en 4 horas, haciéndola reaccionar seguidamente durante 2 horas bajo agitación. Tras la reacción, el producto se sometió a una reacción catalítica durante dos horas bajo agitación a 80°C. La mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con heptano a 40°C, se filtró y se secó, obteniendo un componente catalizador sólido en forma de unos polvos. Se analizó el contenido de titanio en el componente catalizador sólido y se encontró que era de 3,15% en peso. Se midieron el diámetro de partícula medio, el área superficial específica, el volumen de los poros y la distribución de tamaños de los poros del componente catalizador sólido. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

25

30

35

<Preparación de copolímero en bloque de propileno>

Un autoclave de 2,0 litros dotado de un agitador, en el que se había sustituido por completo la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con trietilaluminio (TEAL), ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CMDMS) y el componente catalizador sólido anteriormente indicado en una cantidad, en términos del átomo de titanio contenido en el mismo, de 0,0026 mmoles, formando de esta manera un catalizador de polimerización. La proporción molar de Ti:TEAL:CMDMS en el componente catalizador sólido era de 1:400:67. A continuación, con la adición de 2,0 litros de gas hidrógeno y 1,2 litros de propileno licuado, se llevó a cabo la polimerización del propileno durante una hora a 70°C, obteniendo un polímero con una proporción de porción de PP de aproximadamente 70% en peso. Seguidamente, se suministró un gas mixto de etileno y propileno en una proporción molar de 0,7:1 durante dos horas para continuar la reacción bajo una presión de 1,7 MPa a 70°C, obteniendo un copolímero en bloque de propileno con un contenido de porción de caucho de aproximadamente 30% en peso. La fotografía de MET (microscopio electrónico de transmisión) del copolímero en bloque de propileno resultante se muestra en la figura 2. Se muestran en la Tabla 3 la proporción de porciones de caucho (la proporción en el bloque), la proporción de porciones de caucho sobre la superficie, el contenido de etileno, el contenido de EPR, el MFR de la porción de PP, los materiales insolubles en xileno de la porción de PP, el diámetro medio de las secciones de PP, el diámetro medio de las secciones de caucho, el diámetro de partícula en el 90% de la distribución acumulada de diámetros de partícula en las secciones de caucho, Dpp/Dr, MI, el módulo flexural de elasticidad y la resistencia al impacto Izod. La porción de PP, el MFR y los materiales insolubles en xileno de la porción de PP se basan en los resultados de mediciones en el producto de reacción tras la polimerización del propileno.

40

45

50

55

Ejemplo 2

60 <Preparación de copolímero en bloque de propileno>

Se preparó un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que, para obtener un polímero con un contenido de porción de caucho de 63,5% en peso, se llevó a cabo la polimerización del propileno a 70°C durante 0,5 horas y la copolimerización de etileno-propileno se llevó a cabo a 70°C durante 2 horas. La fotografía de MET (microscopio electrónico de transmisión) del copolímero en bloque de propileno se muestra en la figura 3 y se muestran en la Tabla 3 las mismas propiedades que las proporcionadas en el Ejemplo 1.

65

Ejemplo 3

<Preparación de dietoxi-magnesio>

Se disolvieron 100 gramos de yodo en 1.000 ml de etanol. Se calentó la solución y se sometió a ebullición bajo reflujo. Se añadió continuamente una suspensión de magnesio metálico y etanol a la mezcla durante una hora, de manera que se añadió un total de 500 gramos de magnesio metálico, haciendo reaccionar simultáneamente la mezcla bajo reflujo. La cantidad de etanol añadida fue de 7,6 litros. Tras envejecer durante 3 horas, el producto sólido resultante se lavó con etanol y se secó, obteniendo dietoxi-magnesio en polvo. Se analizó el dietoxi-magnesio, encontrando las propiedades siguientes: densidad en masa: 0,30 g/ml; área superficial específica (N₂SA): 20,5 m²/g; esfericidad (l/w): 1,05; diámetro de partícula medio: 24 µm; volumen de poros: 0,018 ml/g; distribución de tamaños de poro [ln(R₉₀/R₁₀): 2,10; contenido de partículas con un diámetro de 5 µm o inferior: 5%; distribución de tamaños de partícula [(D₉₀-D₁₀)/D₅₀): 1,05.

<Preparación de componente catalizador sólido y copolímero en bloque de propileno>

Se preparó un componente catalizador sólido y un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó el dietoxi-magnesio preparado anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 4

<Preparación de componente catalizador sólido>

Un matraz de fondo redondo de 2.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con 150 gramos del dietoxi-magnesio preparado en el Ejemplo 1, 750 ml de tolueno y 54 ml de ftalato de di-n-butilo para preparar una suspensión. La suspensión se añadió continuamente durante una hora a una solución de 450 ml de tolueno y 300 ml de tetracloruro de titanio en un matraz de fondo redondo de 3.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno. En este caso, se mantuvo el sistema de reacción a -8°C. La solución mezclada anteriormente indicada se agitó durante una hora, manteniendo simultáneamente la temperatura a -8°C. A continuación, se elevó la temperatura a 100°C en 4 horas, haciéndola reaccionar seguidamente durante 2 horas bajo agitación. Tras la reacción, el producto se sometió a una reacción catalítica durante dos horas bajo agitación a 80°C. La mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con heptano a 40°C, se filtró y se secó, obteniendo un componente catalizador sólido en forma de unos polvos. Se analizó el contenido de titanio del componente catalizador sólido y se encontró que era de 3,15% en peso. Se midieron el diámetro de partícula medio, el área superficial específica, el volumen de los poros y la distribución de tamaños de los poros del componente catalizador sólido. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

<Preparación de copolímero en bloque de propileno>

Se preparó un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó el componente catalizador sólido preparado anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

Un molino de bolas con un volumen de aproximadamente 10 litros, en el que se había sustituido la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con 1 kg de gránulos de dietoxi-magnesio disponibles comercialmente ("Magnesium ethylate", fabricado por Huls Co., tamaño de partícula: 500 a 1.500 µm). Los gránulos se pulverizaron durante 5 minutos. Se encontró que el dietoxi-magnesio obtenido de esta manera presentaba las propiedades siguientes: densidad en masa determinada según JIS K6721: 0,41 g/ml; área superficial específica (N₂SA): 9,8 m²/g; esfericidad (l/w): 2,0; diámetro de partícula medio: 101,9 µm; volumen de los poros: 0,010 ml/g; distribución de tamaños de poro [ln(R₉₀/R₁₀): 2,63; contenido de partículas con un diámetro de 5 µm o inferior: 4,1% y distribución de tamaños de partícula [(D₉₀-D₁₀)/D₅₀): 2,44.

<Preparación de componente catalizador sólido>

Un matraz de fondo redondo de 2.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con 150 gramos de los gránulos de dietoxi-magnesio anteriormente indicados, 750 ml de tolueno y 54 ml de ftalato de di-n-butilo para preparar una suspensión. La suspensión se añadió continuamente durante una hora a una solución de 450 ml de tolueno y 300 ml de tetracloruro de titanio en un matraz de fondo redondo de 3.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno. Se mantuvo el sistema de reacción a 5°C. Se elevó la temperatura a 100°C durante cuatro horas y después se hizo reaccionar durante dos horas bajo agitación. Tras la reacción, el producto se sometió a una reacción catalítica durante dos horas bajo agitación a 80°C. La mezcla de reacción resultante se lavó

siete veces con heptano a 40°C, se filtró y se secó, obteniendo un componente catalizador sólido en forma de unos polvos. Se analizó el contenido de titanio en el componente catalizador sólido y se encontró que era de 3,15% en peso. Se midieron el diámetro de partícula medio, el área superficial específica, el volumen de los poros y la distribución de tamaños de los poros del componente catalizador sólido. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

5

<Preparación de copolímero en bloque de propileno>

Se preparó un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. En la Tabla 3 se muestran las propiedades del copolímero en bloque de propileno.

10

Ejemplo comparativo 2

<Preparación de componente catalizador sólido>

15

Se hicieron reaccionar a 130°C durante 2 horas 95,2 gramos de dicloruro de magnesio, 442 ml de decano y 390,6 gramos de alcohol 2-etilhexílico, obteniendo una solución homogénea. Se añadieron 21,3 gramos de anhídrido ftálico a esta solución y la mezcla se agitó a 130°C durante una hora para disolver el anhídrido ftálico, obteniendo de esta manera una solución homogénea. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se añadieron 75 ml de la solución homogénea a 200 ml de tetracloruro de titanio. Se calentó la mezcla hasta 110°C, se añadieron 5,22

20

25

<Preparación de copolímero en bloque de propileno>

30

Se preparó un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se llevó a cabo la polimerización del propileno a 70°C durante una hora y la copolimerización de etileno-propileno se llevó a cabo a 70°C durante una hora. Se muestran en la Tabla 3 las propiedades del copolímero en bloque de propileno.

Ejemplo comparativo 3

35

<Preparación de dietoxi-magnesio>

Se disolvieron 10 gramos de yodo en 1.000 ml de etanol. Se calentó la solución y se sometió a ebullición bajo reflujo. Se añadió continuamente a la mezcla durante dos horas una suspensión de magnesio metálico y etanol, de manera que se añadió un total de 500 gramos de magnesio metálico, haciendo reaccionar simultáneamente la mezcla bajo reflujo. La cantidad de etanol añadida fue de 7,6 litros. Tras envejecer durante 3 horas, el producto sólido resultante se lavó con etanol y se secó, obteniendo dietoxi-magnesio en polvo.

40

45

Se analizó el dietoxi-magnesio, encontrando las propiedades siguientes: densidad en masa: 0,26 g/ml, área superficial específica (N₂SA): 19,8 m²/g; esfericidad (l/w): 1,10; diámetro de partícula medio: 31 μm; volumen de los poros: 0,03 ml/g; distribución de tamaños de los poros [ln(R90/R10)]: 2,30; contenido de partículas con un diámetro de 5 μm o inferior: 5%; distribución de tamaños de partícula [(D90-D10)/D50]: 1,05.

<Preparación de componente catalizador sólido>

50

Un matraz de fondo redondo de 2.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno, se cargó con 150 gramos del dietoxi-magnesio anteriormente indicado, 750 ml de tolueno y 54 ml de ftalato de di-n-butilo para preparar una suspensión. La suspensión se añadió continuamente durante una hora a una solución de 450 ml de tolueno y 300 ml de tetracloruro de titanio en un matraz de fondo redondo de 3.000 ml dotado de un agitador, en el que se había sustituido suficientemente la atmósfera interna por gas nitrógeno. Se mantuvo el sistema de reacción a 10°C. La solución mezclada anteriormente indicada se agitó durante una hora, manteniendo simultáneamente la temperatura a 10°C. A continuación, se elevó la temperatura a 100°C en 4 horas, haciéndola reaccionar seguidamente durante 2 horas bajo agitación. Tras la reacción, el producto se sometió a una reacción catalítica durante dos horas bajo agitación a 80°C. La mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con heptano a 40°C, se filtró y se secó, obteniendo un componente catalizador sólido en forma de unos polvos. Se analizó el contenido de titanio en el componente catalizador sólido y se encontró que era de 2,70% en peso. Se midieron el diámetro de partícula medio, el área superficial específica, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro del componente catalizador sólido. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

55

60

65

<Preparación de copolímero en bloque de propileno>

Se preparó un copolímero en bloque de propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó el componente catalizador sólido preparado anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

	Ejemplo				Ejemplo comparativo		
	1	2	3	4	1	2	3
Componente catalizador sólido							
• Diámetro de partícula medio (µm)	33	-	32	30	34	17	36
• Área superficial específica (m ² /g)	244	-	235	256	222	210	232
• Volumen de los poros (ml/g)	0.153	-	0.193	0.115	0.207	0.250	0.310
• Poros con un tamaño de poro de 100 Å o inferior (% en vol.)	92	-	63	95	49	45	38
• Poros con un tamaño de poro de 50 Å o inferior (% en vol.)	86	-	52	88	20	15	25
Actividad de polimerización (g/g de cat.)	43,200	57,600	39,800	41,500	36,200	25,800	37,100
• Porción de caucho (proporción en el bloque) A (% en peso)	27.9	63.5	29.0	28.5	28.3	12.7	30.3
• Porción de caucho sobre la superficie (% en vol.)	0.067	0.078	0.063	0.071	0.340	0.590	0.150
• Contenido de etileno (% en peso)	6.0	17.1	5.8	6.3	8.2	5.5	6.8
• Contenido de EPR (% en peso)	19.6	43.0	22.5	20.1	22.2	10.0	23.5
• MFR de porción de PP (g/10 minutos)	13.0	13.0	12.3	13.5	15.0	16.0	11.9
• Insolubles en p-xileno de la porción de PP (% en peso)	80.4	57.0	82.6	83.5	77.8	87.3	80.4
• Diámetro medio de la sección de PP, Dpp (µm)	0.8	0.4	0.60	0.80	0.30	0.75	0.50
• Diámetro medio de la sección de caucho, Dr (µm)	0.08	0.21	0.11	0.07	0.19	0.26	0.17
• 90% de la distribución acumulada de diámetros de la sección de caucho (µm)	0.16	0.56	0.23	0.17	0.56	0.54	0.35
• Dpp/Dr	10.0	1.9	5.5	11.4	1.6	2.9	2.9
• MFR	2.3	0.2	2.1	2.5	2.0	3.1	2.0
• Módulo flexural de elasticidad (kg/cm ²)	11,190	4,000	11,020	11,850	10,290	13,400	10,860
• Resistencia al impacto Izod (kg-cm/cm) a 23°C	22	Sin rotura	23	21	17	7	18
• Fluidez	0.97	0.95	0.97	0.96	0.67	0.73	0.90

Aplicabilidad industrial

5 El componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas y el catalizador presentan una actividad elevada. Al utilizarlos para la polimerización de copolímeros de etileno-propileno, el componente catalizador sólido y el catalizador pueden producir un copolímero en bloque de propileno con una nueva estructura excelente que muestra una rigidez y resistencia al impacto equilibradas. El copolímero en bloque de propileno de la presente invención presenta una nueva estructura en la que una elevada proporción de partículas de copolímero de etileno-propileno (componente caucho) se encuentra bien dispersada en el polímero de propileno. Además, debido a la reducida proporción de cauchos sobre la superficie de las partículas, puede fabricarse consistentemente un copolímero en 10 bloque de propileno de alta calidad sin provocar que las partículas de polímero se adhieran entre sí o se adhieran a las paredes internas de los equipos de fabricación. Dicha estructura específica garantiza una rigidez y resistencia al impacto equilibradas. El copolímero en bloque resulta muy útil, particularmente en la aplicación a componentes de vehículos, tales como parachoques y componentes para dispositivos eléctricos domésticos.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio y un átomo de halógeno, que presenta un diámetro de partícula medio comprendido entre 1 y 100 μm , un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m^2/g , un volumen de los poros inferior a 0,3 ml/g y una distribución de tamaños de poro en la que el volumen acumulado de los poros con un diámetro de poro de 100 \AA o inferior es superior al 50%, en el que el área superficial específica y el volumen de los poros se miden mediante el método BET y la distribución de tamaños de poro se calcula utilizando el método BJH.
- 10 2. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, que presenta una distribución de tamaños de poro en la que el volumen acumulado de los poros con un diámetro de 100 \AA o inferior es de 80% o superior.
- 15 3. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, que presenta un diámetro de poro medio comprendido entre 10 y 60 \AA y una distribución de tamaños de poro en la que el volumen acumulado de los poros con un diámetro de 100 \AA o inferior es de 80% o superior.
- 20 4. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, que presenta una distribución de tamaños de poro en la que el volumen acumulado de los poros con un diámetro de 50 \AA o inferior es de 30% o superior.
- 25 5. Catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:
 (A) el componente catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y
 (B) un compuesto de organoaluminio que presenta la fórmula (1) siguiente:
- $$R^1_pAlQ_{3-p} \quad (1)$$
- en la que R^1 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número entero que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$.
- 30 6. Catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:
 (A) el componente catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
 35 (B) un compuesto de organoaluminio que presenta la fórmula (1) siguiente:
- $$R^1_pAlQ_{3-p} \quad (1)$$
- en la que R^1 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número entero que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$, y
 40 (C) un compuesto donador de electrones externo.
- 45 7. Copolímero en bloque de propileno, que comprende entre 20% y 80% en peso de un polímero de propileno y entre 20% y 80% en peso de un copolímero de etileno-propileno, en el que el copolímero en bloque de propileno se encuentra en forma de partículas con un diámetro de partícula medio comprendido entre 100 y 5.000 μm y la proporción del copolímero de etileno-propileno sobre la superficie de las partículas es de 0,1% en volumen o inferior de la cantidad total de las partículas de copolímero de etileno-propileno, en el que la proporción del copolímero de etileno-propileno depositado sobre la superficie de las partículas de polímero se determina mediante análisis de imágenes de la fotografía de MET de la sección de copolímero, en el que el área del copolímero de etileno-propileno depositado sobre la superficie de las partículas de polímero y el área del total de copolímero de etileno-propileno se convierten en el volumen, sobre la base del cual puede calcularse la proporción de polímero de etileno-propileno que se encuentra sobre la superficie.
- 50

Fig. 1

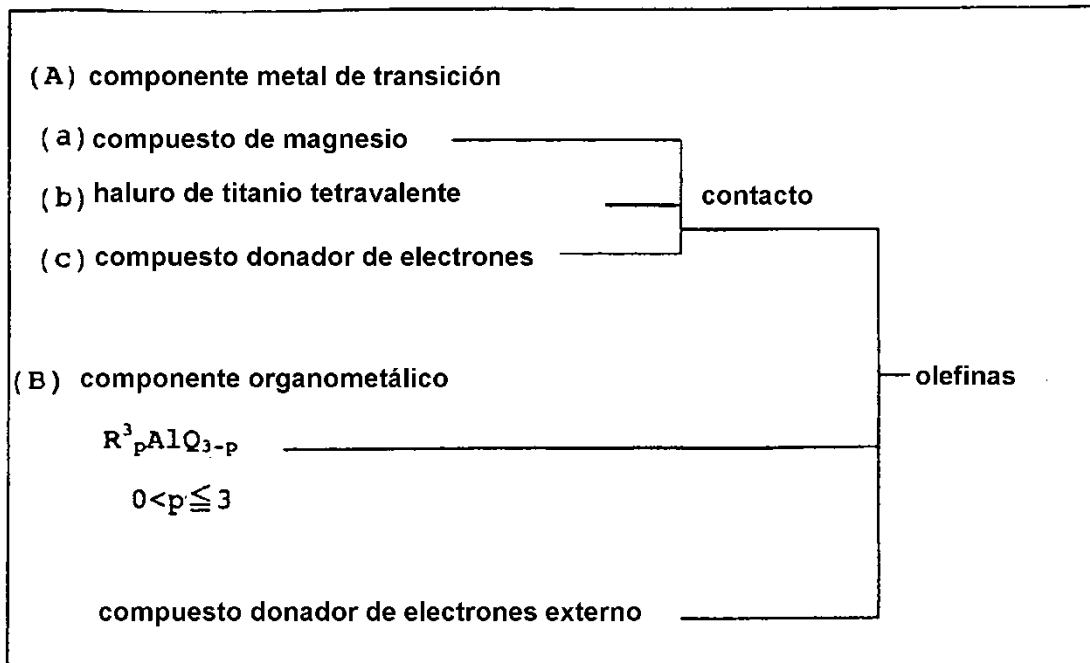


Fig. 2

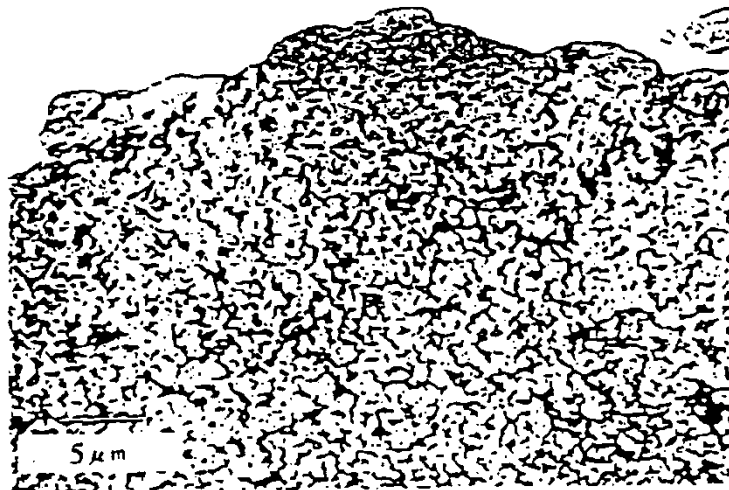


Fig.3

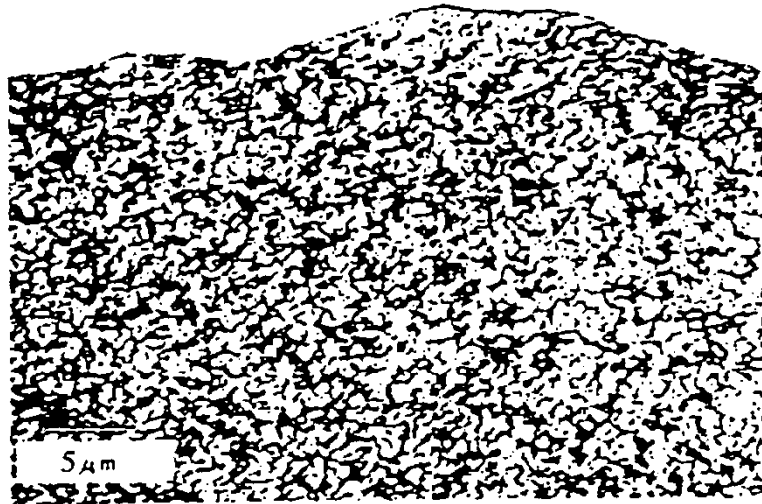


Fig.4

