

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 318**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2002 E 02720305 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1401896**

54 Título: **Proceso de polimerización para producir copolímeros de propileno**

30 Prioridad:

04.05.2001 GB 0111020

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**LEHMUS, PETRI;
HAKALA, KIMMO;
PITKÄNEN, PÄIVI;
ARNOLD, MANFRED;
MEINECKE, ANDREAS y
STEHLING, UDO MANFRED**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 428 318 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 de polimerización para producir copolímeros de propileno

Esta invención se refiere a un proceso para la preparación de polímeros de propileno, en particular, copolímeros de propileno con comonómeros de peso molecular superior, y a los polímeros producidos de este modo y sus usos.

5 Es bien sabido que la polimerización de propileno con comonómeros de peso molecular superior, es decir, comonómeros con más de tres átomos de carbono por molécula, por ejemplo, α -olefinas de C_{4-30} , puede conferir propiedades beneficiosas en el copolímero resultante en comparación con los homopolímeros de propileno, por ejemplo, en términos de comportamiento de cristalización, temperatura de fusión (T_m) y la temperatura vítrea (T_g). Sin embargo, la velocidad de incorporación del comonómero de peso molecular superior es menor que la del propileno y esto ha limitado su uso como comonómeros, en comparación con el etileno, en la preparación de los copolímeros de propileno. Dos problemas particulares que surgen de esta baja velocidad de incorporación son que el producto de polímero puede contener niveles residuales significativos de comonómero sin reaccionar lo que puede tener como resultado problemas de olor y sabor, especialmente con comonómeros de dieno y hexeno, y que el proceso de polimerización es ineficiente en su uso del comonómero generalmente más caro, ya que éste debe estar presente en el reactor de polimerización en una concentración molar más alta en relación a la del propileno que sería el caso si la velocidad de incorporación fuese la misma para ambos monómeros.

Así, por ejemplo, aunque que la velocidad de incorporación de los comonómeros de peso molecular superior en los copolímeros de propileno formados usando catalizadores de sitio único es mejor que en los copolímeros formados usando catalizadores de Ziegler-Natta, la velocidad de incorporación del comonómero es todavía considerablemente menor que la del propileno (véanse, por ejemplo los Documentos de Patente de números WO 01/48034, WO 95/32242 y Forlini et al, Macromol. Chem. Phys. 201: 401-408 (2000)).

Por otra parte los polipropilenos producidos usando catalizadores de sitio único, por ejemplo, metalloceno, tienden a tener una distribución de peso molecular más estrecha que los producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta lo que resulta en las correspondientes pobres resistencias en estado fundido. Como la resistencia en estado fundido es importante para aplicaciones que implican extrusión, moldeo por soplado, formación de tubo, película o lámina, esta es una desventaja adicional para los polipropilenos basados en un catalizador de sitio único.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que al llevar a cabo la reacción de polimerización a temperaturas inusualmente altas se puede aumentar la velocidad de incorporación del comonómero para que sea comparable o incluso mayor que la del propileno, y se produce la ramificación de cadena larga (lo que aumenta la resistencia en estado fundido), abordando de ese modo las desventajas discutidas anteriormente.

De este modo, según un aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un polímero de propileno según las Reivindicaciones 1 a 6.

En el proceso de la invención, la reacción de polimerización se efectúa preferiblemente a desde 75 a 200 °C, más preferiblemente 80 a 125 °C, aún más preferiblemente 85 a 120 °C.

35 El comonómero de peso molecular superior usado en el proceso de la presente invención es un 1-alkeno o 1,x-alcanodieno (donde $x \geq 3$) de C_{4-13} , lineal o ramificado simple, tal como 7-metil- 1,6-octadieno o 1,7-octadieno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 4-metil- 1-penteno.

40 La cantidad de comonómero usado en el proceso de la invención es preferiblemente de hasta 50 % en moles, por ejemplo, al menos 0,1 % en moles, más preferiblemente 0,2 a 40 % en moles, especialmente 0,4 hasta 30 % en moles, más especialmente 0,5 a 25 % en moles, aún más especialmente 0,6 a 10 % en moles, de la mezcla de monómeros usada en la etapa de copolimerización. (Por supuesto la polimerización se puede efectuar como un proceso de dos o más etapas, por ejemplo, para producir un copolímero de bloques o un polímero bimodal).

45 El sistema de catalizador de metal de organotransición usado en el proceso de la presente invención puede ser cualquier sistema de catalizador de metal de organotransición capaz de polimerizar propileno. Tales sistemas de catalizador son bien conocidos en la literatura y consisten en un compuesto de metal de organotransición y, opcionalmente, uno o más activador(es) y, opcionalmente, uno o más portadores(s).

50 El sistema de catalizador de metal de organotransición comprende típicamente al menos un tipo de compuesto de metal de organotransición, o un compuesto de metal de organotransición que contiene uno o más metales de transición.

Según una realización preferida, el compuesto de metal de organotransición puede ser un miembro del grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Los metallocenos contienen al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está η -unido al metal, por ejemplo, un ligando- η^{2-6} , tal como un ligando- η^5 . Preferiblemente, un metalloceno contiene un metal de transición del grupo 3 a 6 o un metal lantánido o un metal actínido, y particularmente preferiblemente es un titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, y contiene al menos un

ligando- η^5 , que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un benzoindenilo opcionalmente sustituido, un azuleno opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

El compuesto de metalloceno es de fórmula I:



10 en donde cada Cp es independientemente un ligando homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o condensado (por ejemplo, ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido, benzoindenilo sustituido o no sustituido, azuleno sustituido o no sustituido, ligando fluorenilo sustituido o no sustituido, indolilo sustituido o no sustituido, 4-azaindenilo sustituido o no sustituido, siendo el único o más sustituyente(s) opcional(es) seleccionado(s) preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₂₀ o arilalquilo C₇₋₂₀), cicloalquilo C₃₋₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto del anillo, heteroarilo C₆₋₂₀, haloalquilo C₁₋₂₀, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂ (donde cada Rⁿ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, o arilalquilo C₇₋₁₀), o, por ejemplo, en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos);

20 R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de carbono y 0-4 heteroátomos, en donde el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser, por ejemplo, átomo(s) de Si, Ge, O, S, N, P y/o B, mediante el cual cada uno de los átomos del puente puede soportar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C₁₋₂₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, tri(alquil C₁₋₂₀)siloxi o arilo C₆₋₂₀, o un puente de 1 a 3, por ejemplo 1 ó 2, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo y/o boro, por ejemplo, -SiR¹₂ (en donde cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, o tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, tal como un grupo trimetilsililo);

M es un metal de transición del grupo 3 a 6, un lantánido o un actínido, preferiblemente un metal del grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf;

25 cada X es independientemente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, ariloxi C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀, arilalqueno C₇₋₂₀, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃ o -NRⁿ₂ (en donde Rⁿ es como se ha definido anteriormente en la presente memoria);

n es 0, 1 ó 2;

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2;

30 q es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 2 ó 3;

m + q es igual a la valencia de M; y

cada uno de los restos del anillo mencionado anteriormente sólo o como una parte de un resto como el sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R¹, puede además estar sustituido, por ejemplo, con alquilo C₁₋₂₀ que opcionalmente contiene o está interrumpido por átomos de Si y/o de O.

35 Dichos metallocenos y su preparación son bien conocidos en la técnica, por ejemplo a partir de los Documentos de Patente de número EP-A-576.970, EP-A-485.823, EP-A-485.821, EP-A-702.030, EP-A-530.647 y WO 00/34341.

Metallocenos adecuados se describen por ejemplo en los Documentos de Patente de números US-A-5.770.753, US-A-6.057.408, WO 95/12622, y EP-B-700.406.

Metallocenos particularmente preferidos incluyen:

40 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ TiCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ HfCl₂

rac- (CH₃)₃ Si (CH₃) Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-(1-naftil)-indenil)₂ ZrCl₂

45 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-(4-tercbutil-fenil)-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₂CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₂CH₃-4-(4-tercbutil-fenil)-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH(CH₃)₂-4-fenil-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH(CH₃)₂-4-(1-naftil)-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH(CH₃)₂-4-(4-tercbutil-fenil)-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH(CH₃)₂-4-(2-CH₃-fenil)-indenil)₂ ZrCl₂

5 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH(CH₃)₂-4-(3,5-(CH₃)₂-fenil)-indenil)₂ ZrCl₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (CH₃)

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (NMe₂)

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (O-fenil)

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (NEt₂)

10 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (NPr₂)

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NMe₂)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NEt₂)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NPr₂)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (CH₃)₂

15 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (O-fenil)₂

rac- (CH₃)₂ C (3-tercbutil-indenil)₂ ZrCl₂ y

rac-CH₂ (3-tercbutil-indenil)₂ ZrCl₂

20 Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos de metalloceno, el metal soporta un grupo Cp como se ha definido anteriormente y adicionalmente un ligando η^1 o η^2 , en donde dichos ligandos pueden estar o no puenteados entre sí. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos escorpionatos" (con geometría restringida) en los que el metal está complejado por un ligando η^5 puenteados a un ligando η^1 o η^2 , preferiblemente ligando η^1 (por ejemplo, un σ -unido), por ejemplo, un complejo de metal de un grupo Cp como se ha definido anteriormente, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo que soporta, a través de un miembro de puente, un grupo acíclico o cíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo, -NR₂ como se ha definido anteriormente.

25 Tales compuestos se describen por ejemplo, en el Documento de Patente de número WO-A-96/13529.

Cualquier resto alquilo, alqueno o alquino mencionado anteriormente sólo o como parte de un resto mayor puede ser lineal o ramificado, y contiene preferiblemente hasta 9, por ejemplo, hasta 6, átomos de carbono.

Arilo es preferiblemente fenilo o naftilo. Halógeno significa F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.

30 Otro subgrupo de los compuestos de metal de organotransición de uso en la presente invención son los no-metalocenos en donde el metal de transición (preferiblemente un metal de transición del grupo 4 al 6, adecuadamente Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación distinto del ligando η^5 (entre otros, diferente al ligando ciclopentadienilo). Como ejemplos de tales compuestos, entre otros complejos de metales de transición con ligandos basados en nitrógeno, aromáticos o alifáticos, cíclicos o acíclicos, por ejemplo, tales como los descritos en el Documento de Patente de número WO-A-99/10353 o en la revisión de Gibson et al., en Angew Chem. Int. Ed. engl., 38: 428-447 (1999), o con ligandos basados en oxígeno, tales como complejos de metales del grupo 4 que soportan ligandos alcóxidos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, bidentados, por ejemplo, ligandos bisfenólicos con puente, opcionalmente sustituidos (véase entre otros, la revisión anterior de Gibson et al.). Otros ejemplos específicos de no-ligandos η^5 son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, triazaciclonoano, alilo, hidrocarbilo, beta-dicetimato y alcóxido.

40 Se prefiere particularmente usar zirconocenos o hafnocenos bis-indenilo con puente, especialmente cuando el anillo C₆ de los grupos indenilo están sustituidos, por ejemplo, en la posición 6 o en la posición 4, por grupos arilo colgantes, por ejemplo, cuando el ligando es un grupo bis (2-(alquil o alquilsiloxi)-4-(aril)-indenilo) con puente.

45 La preparación de metallocenos y de los ligandos orgánicos de los mismos, de uso en la invención está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia, por ejemplo, a los documentos citados anteriormente. Algunos de dichos compuestos también están disponibles comercialmente. De este modo, dichos compuestos de metales de transición se pueden preparar según o de forma análoga a los métodos descritos en la literatura, por ejemplo, preparando en primer lugar el resto del ligando orgánico y, a continuación metalizando dicho ligando

orgánico (ligando η) con un metal de transición. Como alternativa, se puede intercambiar un ion metálico de un metaloceno existente por otro ion metálico a través de transmetalación.

Como es convencional, el metaloceno se usa junto con un cocatalizador o activador de catalizador. Preferidos como cocatalizadores para los metalocenos son los alumoxanos, en particular los alumoxanos de alquilo C_{1-10} , más particularmente el metilalumoxano (MAO). Tales alumoxanos se pueden usar como el único cocatalizador o junto con otro(s) cocatalizador(es). De este modo, además de, o adicionalmente a los alumoxanos, se pueden usar otros activadores que puedan formar complejos de cationes. A este respecto, se pueden citar en particular a los compuestos de boro conocidos en la técnica. Dichos activadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar según la literatura de la técnica anterior.

Otros cocatalizadores de alumoxano se describen entre otros, en el Documento de Patente de número WO-A-94/28034 que se incorpora en la presente memoria por referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos con hasta 40, preferiblemente de 3 a 20, unidades de repetición $-(Al(R''')O)-$ (en donde R''' es hidrógeno, alquilo C_{1-10} (preferiblemente metilo) o arilo C_{6-18} o mezclas de los mismos).

La cantidad de cocatalizador a emplear en el catalizador de la invención es de este modo variable, y depende de las condiciones y de los compuestos del metal de transición elegidos en particular de una manera bien conocida para una persona experta en la técnica.

El metaloceno usado en el proceso de la invención se usa como un catalizador heterogéneo. De este modo, éste se impregna preferiblemente en un soporte de catalizador particulado poroso que puede ser orgánico o más preferiblemente inorgánico, por ejemplo, sílice, sílice-alúmina. Cuando se usa el catalizador con un cocatalizador o con un activador de catalizador (generalmente un compuesto que contiene aluminio o boro, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio (tal como un alumoxano) o con un cocatalizador iónico no coordinante tal como un activador del boro), el catalizador y el cocatalizador se pueden llevar juntos al reactor de polimerización o introducirlos de antemano. Especialmente preferiblemente se hace pre-reaccionar el metaloceno con un alumoxano (por ejemplo, MAO, HIBAO o TIBAO, especialmente MAO) y el producto de reacción se impregna en un soporte particulado poroso, preferiblemente en un proceso de mezcla en seco como se describe por ejemplo en el Documento de Patente de número WO 95/12622.

El metaloceno se usa junto con un cocatalizador de alumoxano, y la relación molar de aluminio:metal de metaloceno es convenientemente 3.000:1 a 10:1, preferiblemente de 500:1 a 10:1, especialmente de 400:1 a 20:1, particularmente 300:1 a 50:1 en el sistema de catalizador. Como un ejemplo, con los activadores de boro, se puede usar una relación de metal de transición a activador de boro de 5:1 a 1:5 (preferiblemente 2:1 a 1:2, tal como 1:1).

Cuando el metaloceno se impregna en un soporte inorgánico poroso, éste se calcina preferentemente de antemano, por ejemplo, como se describe en el Documento de Patente de número WO 95/12622.

El proceso de la invención se puede llevar a cabo en cualquier proceso de polimerización conocido, tal como en un proceso de polimerización en disolución, suspensión, lodo (en el líquido o en la masa) o en fase gaseosa. En otra realización preferida, ésta se puede efectuar en el lodo que contiene al monómero y un líquido inerte, preferentemente un hidrocarburo alifático, por ejemplo, heptano u octano, en lugar de un diluyente aromático tal como tolueno. El proceso de la invención se produce en propileno líquido.

La polimerización también se puede efectuar en modo continuo o por lotes. Se pueden usar reactores de polimerización convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa o de tipo tanque agitado o de bucle, y si se desea la polimerización se puede efectuar en más de una etapa y/o en más de un reactor.

Si se desea, en la reacción de polimerización se puede usar hidrógeno como un agente de transferencia de cadena.

Por otra parte, en la mezcla de reacción se puede incluir un agente captador, por ejemplo un compuesto orgánico de aluminio, por ejemplo, un trialkilaluminio tales como trietilaluminio (TEAL) o triisobutilaluminio (TIBAL) o un alumoxano (tales como MAO, TIBAO, HIBAO).

La ramificación de cadena larga de polímeros de propileno tiene como resultado una resistencia en estado fundido mejorada. Generalmente esto sólo ha sido alcanzable para polímeros de propileno por modificación posterior al reactor, por ejemplo, mediante tratamiento con silano o peróxido o mediante irradiación con radiación ionizante tal como haces de electrones (véase, por ejemplo el Documento de Patente de número WO 00/63287). Se ha encontrado ahora que realizando la polimerización del propileno catalizada con metaloceno a temperaturas por encima de 70 °C, especialmente por encima de 75 °C, más particularmente por encima de 80 °C (es decir, según la invención), se produce una ramificación significativa de cadena larga. Esto se evidencia por las energías de activación de flujo del producto polímero.

La energía de activación de flujo (E_a), que representa la dependencia de la temperatura de la viscosidad de la masa fundida del polímero, es sensible a la presencia de ramificaciones de cadena larga en el esqueleto del polímero. Una mayor energía de activación de flujo puede estar relacionada con un número creciente de ramificaciones largas. En la literatura se han reportado valores de energía de activación de flujo de hasta aproximadamente 40 kJ/mol para

homopolímeros de polipropileno lineales o copolímeros aleatorios (ver Mavridis et al. en *Polym. Eng. Sci.* **32**: 1778-1791 (1992)). Descripciones de las energías de activación de flujo y su determinación también se pueden encontrar por ejemplo en Mavridis et al. (ver más arriba), Eckstein et al. *Macromolecules* **31**: 1335-1340 (1998), y Saini et al. *J. Macromol. Sci., Phys.* **B22**: 432-449 (1983).

5 La ramificación de cadena larga también se puede evaluar comparando el comportamiento de dilución por cizallamiento de los polímeros. La presencia de ramificación de cadena larga aumenta la elasticidad del polímero y tiene como resultado una mayor dilución por cizallamiento en comparación con un polímero lineal. La mayor dilución por cizallamiento se puede ver como la disminución más profunda de la viscosidad compleja (E_{η}^*) cuando se pasa de bajos a altos valores del módulo complejo (G^*).

10 Usando el proceso de la presente invención, es posible lograr valores de E_a de 43 kJ/mol o superiores sin dicho tratamiento posterior al reactor y tales polímeros y derivados ramificados de cadena larga obtenidos por tratamiento posterior al reactor (por ejemplo, derivados tratados con peróxido o silano o radiación ionizante) forman un aspecto adicional de la presente invención. Visto desde este aspecto, la invención proporciona un copolímero de propileno que tiene en la polimerización una energía de activación de flujo de al menos 43 kJ/mol, más preferiblemente al menos 45 kJ/mol, por ejemplo, hasta 90 kJ/mol.

Los polímeros de propileno producidos por los procesos de la invención son en sí mismos nuevos y forman un aspecto adicional de la invención. Visto desde este aspecto, la invención proporciona un polímero de propileno producido o producible por un proceso según la invención.

20 Visto desde un aspecto adicional más, la invención proporciona un artículo de polímero de propileno, por ejemplo, un tubo, fibra, película, lámina, artículo espumado o moldeado formado a partir de un polímero según la invención, opcionalmente después de la formulación (por ejemplo, mediante la adición de antioxidantes, otros polímeros, agentes absorbentes de la luz, colorantes, cargas).

Visto desde un aspecto adicional más, la invención proporciona el uso de los copolímeros de la invención para la fabricación de tubos, películas, láminas, fibras, artículos moldeados y artículos espumados.

25 La invención se ilustrará ahora adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Los catalizadores de sílice-soportados usados en los Ejemplos se prepararon como se describe en el Documento de Patente de número WO 95/12622.

En los Ejemplos, se usaron las siguientes técnicas de medición.

RMN

30 Los contenidos del comonomero incorporado se determinaron por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) a partir de espectros ^{13}C de protón desacoplado cuantitativo (NOE) obtenidos a 120-130 °C en un espectrómetro CMX 400 Infinity (400 MHz) o Gemini 2000 (300 MHz) de Varian de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 . La interpretación de los espectros se realizó sobre la base de las asignaciones espectrales encontradas en la literatura para los copolímeros de olefinas superiores con propileno (véase Cheng en *Polym. Commun.* **25**: 99-105 (1984)).

CPG

40 El peso promedio (M_w) y los peso moleculares promedio en número (M_n) se midieron con un cromatógrafo de permeación en gel (CPG) de alta temperatura CPGV 2000 de Waters Alliance que operaba a 140 °C usando 1,2,4-triclorobenceno como un eluyente. La calibración de las columnas se hizo con patrones de poliestireno y los pesos moleculares equivalentes del polipropileno se calcularon usando un método de calibración universal.

CDB

45 El comportamiento térmico de los copolímeros, las temperaturas de fusión (T_m) y las temperaturas de transición vítrea (T_g), se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (CDB) según la norma ISO 11357. La T_m se midió como la temperatura pico de la segunda endoterma de fusión a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se usó indio para la calibración de la escala de temperatura.

Reología Dinámica

50 Las propiedades reológicas se midieron mediante un reómetro rotacional de tensión controlado SR-500 de Rheometrics Scientific (geometría de cono y placa). Las energías de activación de flujo (E_a) se calcularon a partir de los barridos de frecuencia (frecuencias entre 0,01 rad/s y 100 rad/s) realizados a 170 °C, 190 °C y 210 °C usando el software RSI Orchestrator versión V6.5.3 de Rheometrics Scientific y su método de desplazamiento de minimización de dos dimensiones. Se realizaron los barridos de tensión correspondientes para asegurar que los barridos de frecuencia se medían dentro de la región viscoelástica lineal (VEL). El diámetro del cono (y el de la placa inferior) era

25 mm, 0,1 rad el ángulo de cono y 45 mm el espacio. Las muestras de peso molecular superior se caracterizaron usando placas paralelas (25 mm de diámetro con un espacio de 1,000 mm).

Ejemplos 1-12

5 El catalizador soportado (catalizador A = $\text{rac- (CH}_3)_2 \text{ Si (2-metil-4-fenil-indenil)}_2 \text{ ZrCl}_2/\text{MAO}$ sobre sílice, contenido de Zr 0,14 % en peso, relación molar Al/Zr 280; catalizador B = $\text{rac- (CH}_3)_2 \text{ Si (2-metil-4-naftil-indenil)}_2 \text{ ZrCl}_2/\text{MAO}$ sobre sílice, contenido de Zr 0,17 % en peso, relación molar Al/Zr 190) se alimentó a 30 °C en un reactor de 5 l que contenía propileno líquido y el comonomero (1-hexeno, 4-metil- 1-penteno o 1-octeno).

10 A continuación el reactor de 5 l a escala de banco se calentó hasta la temperatura de reacción a la misma velocidad para todos los ensayos (20 minutos a 90 °C y 23 minutos a 100 °C). Se dejó continuar la polimerización durante 120 minutos después de lo cual se detuvo mediante la adición de etanol y la eliminación de los monómeros restantes (generalmente aproximadamente el 90 % de las cantidades iniciales). Las condiciones del ensayo y las propiedades de los productos de copolímero se exponen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Comonomero	Comonomero (g)	Propeno (g)	Temperatura de prueba (°C)	Contenido de comonomero % en moles		Mw+ (Kg/mol)	Mw/Mn ⁺	Tm [†] (°C)	Ea (KJ/mol)
					Alimento ^a	Polimero ^b				
1 ^c	1-hexeno	29,9	1.500	60	1,0	0,8	697	2,4	138,5	40,3
2	1-hexeno	28,1	1.400	70	1,0	1,0	667	2,4	136,0	38,6
3	1-hexeno	19,3	1.300	80	0,7	1,0	562	2,1	135,2	51,8
4	1-hexeno	24,2	1.200	90	1,0	1,3	418	2,5	134,9	58,6
5	1-hexeno	20,2	1.000	100	1,0	1,6	374	3,4	130,2	80,8
6	1-hexeno	62,0	1.200	90	2,5	3,1	300	3,3	117,3	
7	1-hexeno	50,0	1.000	100	2,4	3,8	238	3,1	113,3	43,9
8	4-Me- 1-penteno	24,0	1.200	90	1,0	1,0	308	2,5	137,5	
9	4-Me- 1-penteno	24,0	1.000	100	1,2	1,2	192	3,2	134,1	
10	1-octeno	32,5	1.200	90	1,0	1,5	362	2,7	132,7	
11	1-octeno	26,5	1.000	100	1,0	2,2	200	3,1	126,2	47,3
12 ^d	1-hexeno	23,9	1.200	90	1,0	1,3	697	2,9	133,2	

a) Contenido de comonomero inicial en el medio de polimerización

b) Calculado por RMN de ¹³C

c) Ejemplo Comparativo

d) Los Ejemplos 1 a 11 usaron el catalizador A, el Ejemplo 12 usó el catalizador B

+) Calculado por CPG

*) Calculada por CPG

†) Calculada por CDB

Como se puede ver, la velocidad de incorporación del comonomero es generalmente alta, más alta cuanto mayor es la temperatura del ensayo. Junto con el aumento de la temperatura de polimerización, también se incrementan las energías de activación de flujo, lo que es evidencia de la formación de polímeros ramificados de cadena larga. Además, en la Figura 1 de los dibujos que se acompañan (que es un gráfico de las viscosidades complejas como una función de G^* a 210 °C para los polímeros de los Ejemplos 1 a 5) se puede observar que los polímeros procedentes de polimerizaciones a temperaturas más altas (70 °C o más, Ejemplos 2, 3, 4, y 5) muestran una mayor dilución por cizallamiento en comparación con el polímero del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplos 13-29

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización en un autoclave de acero de 600 ml de PARR. La mezcla del monómero líquido (aproximadamente 1,7 moles) y el MAO adicional (relación molar final de Al/Zr 2280) se alimentaron al principio de la reacción. Al cargar el catalizador A/MAO soportado sobre sílice (cantidad de Zr $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol), se inició la polimerización. La temperatura se mantuvo a 70 °C y el tiempo de polimerización fue de 30 min. La polimerización se terminó por la inyección de una mezcla de pentano/metanol en el reactor. El autoclave se desgasificó y el polímero se recogió en tolueno. El producto se precipitó entonces con una disolución de HCl diluido/metanol, se filtró, se lavó con metanol, y se secó a vacío. Los detalles de las condiciones del ensayo y las propiedades de los productos se exponen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplos	Comonomero	Alimentación (% en moles)	Polímero ^a (% en moles)	Mw ^b (Kg/mol)	Mw/Mn ^b	T _m ^c (°C)	T _g ^c (°C)
13	1-buteno	5	4,3	460	2,1	140	-8
14		8	7,6			135	-9
15		12	11,2	258	2,1	119	-12
16		15	12,8	239	2,1	110	-14
17	1-hexeno	2	3,1			126	-7
18		4	4,0	336	2,1	110	-10,5
19		8	8,9	183	2,5	73	-15
20		15	14,7	169	2,0	47	-18
21		20	20,5			40	-19
22	1-octeno	2	2,6	257	2,3	120	-9
23		8	7,7	196	2,1	81	-19
24		10	10,2	165	1,9	66	-22
25		20	20,2				-27
26	1-dodeceno	8	9,1	192	2,0		-35
27		15	17,0				-39
28	1-hexadeceno	8	7,5	169	2,0		
29		15	14,0				-45

^a)RMN de ¹³C, ^b)CPG, ^c)CDB

En las copolimerizaciones llevadas a cabo a 70 °C en la mezcla del monómero líquido, las composiciones de los copolímeros producidos son próximas a idénticas a las composiciones del monómero correspondiente en el medio de polimerización, incluso en el caso de los comonomeros de peso molecular superior como 1-dodeceno y 1-hexadeceno.

Ejemplos 30-37

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización en un autoclave de acero de 600 ml de PARR. El medio de polimerización (250 ml de n-heptano), MAO como agente captador (relación molar final de Al/Zr 2280) y el

- 5 comonomero se introdujeron en el reactor. La fase líquida se saturó con propileno (1,6 bar de presión parcial) a 70 °C después de lo cual se añadió el catalizador, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Fenil-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ soportado sobre sílice o sin portador (cantidad de Zr $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol), al reactor para iniciar la reacción. Durante la polimerización la presión parcial de propileno se mantuvo constante alimentando en exceso de forma continua propileno. El tiempo de polimerización fue de 5-60 min. El tratamiento del producto polímero fue como en los Ejemplos 13 a 29. Los detalles de las condiciones del ensayo y las propiedades de los productos se definen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Disolvente	Tipo de Catalizador	t _{Poli} (min)	1-Octeno en la Alimentación (% en moles)	1-Octeno en el Polímero ^a (% en moles)
30	n-heptano	Soportado	22	6	6,6
31			30	10	9,7
32			30	15	17,3
33			60	20	23,2
34		No soportado	5	6	5,1
35			7	10	10,8
36			12	15	16,2
37			12	20	22,8

^{a)} RMN de ¹³C

- 10 Una vez más, en las copolimerizaciones llevadas a cabo a 70 °C en el medio de n-heptano las composiciones de los copolímeros de propileno/1-octeno producidos son próximas a idénticas a las composiciones del monómero correspondiente en el medio de polimerización, independientemente del tipo del catalizador usado.

REIVINDICACIONES

5 1.- Un proceso para la preparación de un polímero de propileno en el que propileno y un comonómero 1-alqueno o 1,x-alcanodieno (donde $x \geq 3$) de C_{4-16} , lineal o ramificado de forma simple se polimerizan en una reacción de polimerización catalizada por un catalizador de metalloceno heterogéneo usando un cocatalizador de aluminóxano, en donde

dicho metalloceno es de fórmula (I)



10 en donde cada Cp es independientemente un ligando homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o condensado

R es un puente de 1-7 átomos de carbono;

M es un metal de transición del grupo 3 a 6, un lantánido o un actínido;

cada X es independientemente un ligando-sigma; n es 0, 1 ó 2;

m es 1, 2 ó 3;

15 q es 1, 2 ó 3; y

la suma de m y q es igual a la valencia de M;

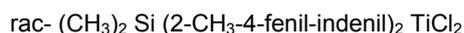
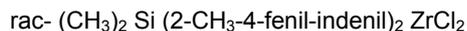
en donde dicha polimerización se efectúa a una temperatura de al menos 70 °C;

en donde la relación molar de aluminio a metal del metalloceno es 3.000:1 a 10:1;

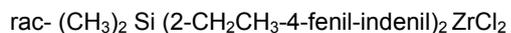
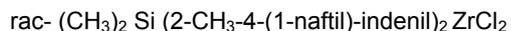
20 en donde la cantidad de comonómero usado en el proceso es 0,2 a 30 % en moles de la mezcla del monómero usada en la etapa de polimerización; y

en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en propileno líquido.

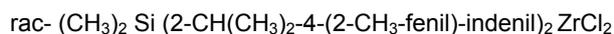
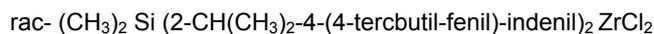
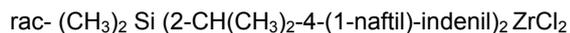
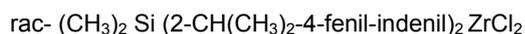
2.- Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde dicho metalloceno se selecciona de



25 rac- $(CH_3)_2 Si (2-CH_3-4-fenil-indenil)_2 HfCl_2$



30 rac- $(CH_3)_2 Si (2-CH_2CH_3-4-(4-tercbutil-fenil)-indenil)_2 ZrCl_2$



35 rac- $(CH_3)_2 Si (2-CH(CH_3)_2-4-(3,5-(CH_3)_2-fenil)-indenil)_2 ZrCl_2$



rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ ZrCl (NPr₂)

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NMe₂)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NEt₂)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (NPr₂)₂

5 rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (CH₃)₂

rac- (CH₃)₂ Si (2-CH₃-4-fenil-indenil)₂ Zr (O-fenil)₂

rac- (CH₃)₂ C (3-tercbutil-indenil)₂ ZrCl₂ y

rac-CH₂ (3-tercbutil-indenil)₂ ZrCl₂

10 3.- Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde dicha reacción de polimerización se efectúa a una temperatura de desde 75 a 200 °C.

4.- Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha reacción de polimerización se efectúa a una temperatura de desde 80 a 125 °C.

5.- Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha reacción de polimerización se efectúa a una temperatura de desde 85 a 120 °C.

15 6.- Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha reacción de polimerización se efectúa en al menos dos etapas.

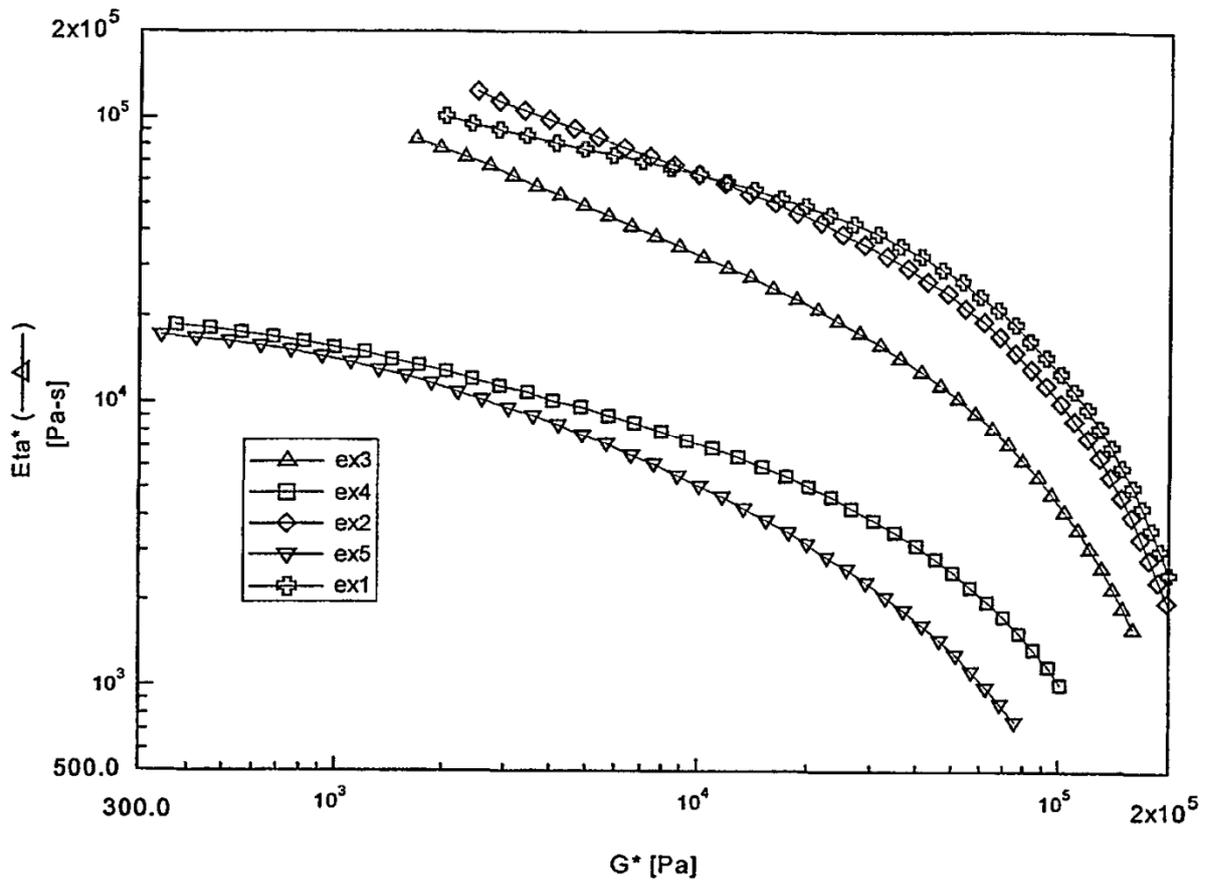


Figura 1