

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 292**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2007** **E 07730284 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014** **EP 2029642**

54 Título: **Composición catalítica para la copolimerización de propileno**

30 Prioridad:

21.06.2006 EP 06115781

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

30.06.2014

73 Titular/es:

**TOTAL PETROCHEMICALS & RESEARCH FELUY
(100.0%)
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**STANDAERT, ALAIN;
GROMADA, JÉRÔME y
VANDEWIELE, DAVID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 472 292 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

Composición catalítica para la copolimerización de propileno.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la copolimerización de propileno con uno o más comonómeros en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que comprende dos donantes de electrones internos diferentes.

Técnica anterior y problema técnico

10 El polipropileno se ha convertido en uno de los polímeros más ampliamente usados debido a su buena combinación de propiedades. La mayor parte del polipropileno se produce actualmente mediante polimerización de propileno y opcionalmente uno o más comonómeros en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta, es decir, catalizadores de coordinación de metales de transición, específicamente catalizadores que contienen haluros de titanio. Dichos catalizadores también contienen donantes de electrones internos, siendo los más ampliamente usados los ftalatos. Los polipropilenos fabricados con dichos catalizadores tienen un equilibrio aceptable de propiedades. Para mejorarlo aún más, se han desarrollado y probado diferentes composiciones catalíticas y especialmente diferentes donantes de electrones internos, que en algunos casos también se han comercializado.

15 El documento WO 02/100904 divulga 1,3-diéteres como donantes de electrones internos, teniendo dichos diéteres la fórmula general $R^1R^2C(CH_2OR)_2$, siendo R un grupo alquilo C_1-C_{10} , siendo R^1 un radical alquilo primario lineal o ramificado con al menos tres átomos de carbono y siendo R^2 un radical alquilo secundario o cicloalquilo, que no sea isopropilo. Ambos, R^1 y R^2 , pueden contener opcionalmente un heteroátomo. El uso de 1,3-diéteres da como resultado polipropilenos con una distribución de peso molecular estrecha y una isotacticidad muy alta.

20 El documento WO 00/63261 divulga succinatos sustituidos como donantes de electrones internos. Los polipropilenos fabricados con un catalizador de polimerización que comprende un succinato como donante de electrones interno se caracterizan por una distribución de peso molecular ancha y una alta isotacticidad.

25 Aunque los polímeros de propileno producidos con compuestos de diéter o de succinato como donantes de electrones internos han mostrado una mejora de propiedades con respecto a los ftalatos, presentan aún algunas desventajas. Los polímeros de propileno producidos en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta con un compuesto de diéter como donante de electrones interno tienen propiedades mecánicas aceptables, pero debido a su distribución de peso molecular estrecha, algunas veces presentan una procesabilidad limitada. Por otra parte, los polímeros de propileno producidos en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta con un compuesto de succinato como donante de electrones interno tienen algunas veces problemas de procesabilidad debido a su distribución de peso molecular ancha. También requieren un esfuerzo mayor en su producción.

30 Por lo tanto, existe el interés de mejorar adicionalmente las propiedades de polímeros de propileno, particularmente de mejorar las propiedades y/o la procesabilidad.

Breve descripción de la invención

35 Hemos descubierto ahora un procedimiento que permite producir polímeros de propileno con una combinación mejorada de propiedades y procesabilidad.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de copolímeros de propileno que comprende la etapa de polimerización de propileno y uno o más comonómeros en uno o más reactores de polimerización en presencia de

40 (a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donante de electrones interno, ambos en un soporte de un haluro de magnesio en forma activa,

(b) un compuesto de organoaluminio, preferentemente un Al-trialquilo, más preferentemente Al-trietilo, y

(c) un donante externo opcional,

45 caracterizado porque la relación en peso de compuesto de diéter con respecto al compuesto de succinato se encuentra en el intervalo de de 0,01 a 100, preferentemente de 0,02 a 10, incluso más preferentemente de 0,05 a 5 y del modo más preferente de 0,1 a 1,5.

Además, la presente invención se refiere a un polímero de propileno producido con dicho procedimiento.

Descripción detallada de la invención

50 Para una mejor comprensión, las expresiones "catalizador de diéter" y "catalizador de succinato" se usan para denotar un catalizador de Ziegler-Natta con un compuesto de diéter como donante de electrones interno y

respectivamente a un catalizador de Ziegler-Natta con un compuesto de succinato como donante de electrones interno.

Los polímeros de propileno de la presente invención pueden ser copolímeros de propileno y uno o más comonómeros, que pueden ser etileno a una alfa-olefina C₄-C₂₀. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios o copolímeros heterofásicos.

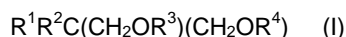
Los copolímeros aleatorios de la presente invención comprenden al menos el 0,1 % en peso de comonómero(s), preferentemente al menos el 0,2 % en peso, más preferentemente al menos el 0,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 1 % en peso y del modo más preferente al menos el 2% en peso. Comprenden hasta el 10 % en peso de comonómero(s), preferentemente hasta el 8 % en peso y del modo más preferente hasta el 6 % en peso. Preferentemente, los copolímeros aleatorios son copolímeros de propileno y etileno.

Los copolímeros heterofásicos de la presente invención comprenden una matriz, que a su vez está hecha de homopolímero o copolímero aleatorio de propileno tal como se ha definido anteriormente, y una fase de goma. Preferentemente, los copolímeros heterofásicos son copolímeros de propileno y etileno. Tienen un contenido de etileno en el intervalo del 4 % en peso al 15 % en peso. Los copolímeros heterofásicos comprenden del 5 % en peso al 35 % en peso de fase de goma. Preferentemente, la fase de goma es una goma de etileno y propileno.

La polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales se realiza en presencia de uno o más catalizadores de Ziegler-Natta, un compuesto de organoaluminio y un donante externo opcional.

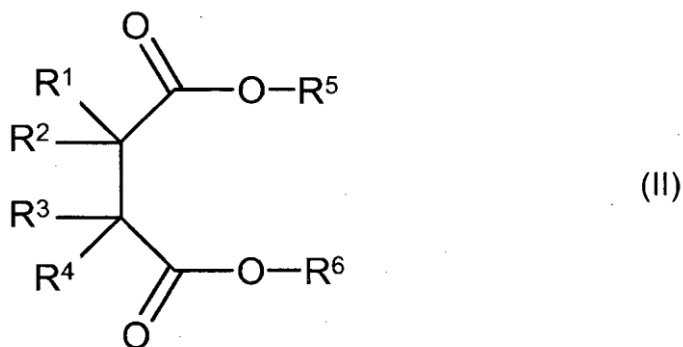
Un catalizador de Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un donante de electrones interno, ambos en soporte de haluro de magnesio en forma activa. Para la presente invención es esencial que el catalizador de Ziegler-Natta comprenda una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donante de electrones interno. Preferentemente, el donante de electrones interno comprende solo una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donante de electrones interno. Dicho catalizador puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de un haluro de magnesio anhidro con un alcohol, seguida por la titanación con un haluro de titanio y la reacción simultánea con una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donante interno según los procedimientos descritos en las solicitudes de patente WO 00/63261 y WO 02/100904. Dicho catalizador comprende el 2,5 - 7,5 % en peso de titanio, aproximadamente el 10 - 20 % en peso de magnesio y aproximadamente el 5 - 30 % en peso de donante interno, siendo el resto cloro y disolvente.

Compuestos de diéter particularmente adecuados son 1,3-diéteres de fórmula



en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ o arilo C₇-C₁₈; R³ y R⁴ son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₄; o son 1,3-diéteres en los que el átomo de carbono presente en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica constituida por 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Éteres de este tipo se divulgan en las solicitudes de patente europea publicadas EP361493 y EP728769. Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Compuestos de succinato adecuados tienen la fórmula



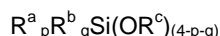
en la que R¹ a R⁴ son iguales o distintos unos de otros y son hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R¹ a R⁴, que están unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar unidos conjuntamente formando un ciclo; y R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes uno de otro y son un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo que contiene opcionalmente heteroátomos.

5 El compuesto de organoaluminio es ventajosamente un compuesto de Al-alquilo de la familia de los Al-trialquilos, tal como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo, y compuestos Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al unidos entre sí mediante átomos de O o N o grupos SO_4 o SO_3 . Es preferente el Al-trietilo. Ventajosamente, el Al-trialquilo tiene un contenido en hidruros, expresado como AlH_3 , inferior al 1,0 % en peso con respecto al Al-trialquilo. Más preferentemente, el contenido en hidruros es inferior al 0,5 % en peso, y más preferentemente el contenido en hidruros es inferior al 0,1 % en peso.

El compuesto de organoaluminio se usa en una cantidad tal que se tenga una relación molar Al/Ti en el intervalo de 1 a 1000. Preferentemente, el límite superior es 500. Más preferentemente, el límite superior es 400. El límite inferior es preferentemente 10, más preferentemente 20 y del modo más preferente 50.

10 Los donantes externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas y compuestos heterocíclicos.

Es preferente usar un 1,3-diéter como se ha descrito anteriormente o un silano. Lo más preferente es usar silanos de la fórmula general



15 en la que R^a , R^b y R^c denotan un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma $p + q$ igual o inferior a 3. R^a , R^b y R^c pueden seleccionarse independientemente unos de otros y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son $(tert\text{-butil})_2Si(OCH_3)_2$, $(ciclohexil)(metil)Si(OCH_3)_2$ (que se denomina "donante C"); $(fenil)_2Si(OCH_3)_2$ y $(ciclopentil)_2Si(OCH_3)_2$ (que se denomina "donante D").

20 En la producción de copolímeros de propileno la relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto al donante externo ("Al/DE"), si está presente, varía de 1 a 200. El límite superior de la relación Al/DE es preferentemente como máximo 150, más preferentemente como máximo 100, incluso más preferentemente como máximo 80 y del modo más preferente como máximo 65. El límite inferior de la relación Al/DE es preferentemente al menos 3 y más preferentemente al menos 5.

25 Se ha hallado, sorprendentemente, que el uso de un catalizador de Ziegler-Natta que comprende una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donantes de electrones internos da como resultado un polímero de propileno con propiedades y/o procesabilidad mejoradas. En particular, el uso de dicho catalizador da como resultado un copolímero de propileno y uno o más comonómeros con propiedades y/o procesabilidad mejoradas.

30 Para la presente invención, la mezcla de donantes de electrones internos tiene una relación en peso de compuestos de diéter con respecto a compuesto de succinato en el Intervalo de 0,01 a 100. El límite superior de la relación en peso es preferentemente como máximo 10, más preferentemente como máximo 5, incluso más preferentemente como máximo 3 y del modo más preferente como máximo 1,5. El límite inferior de la relación en peso es preferentemente al menos 0,02, más preferentemente al menos 0,05, incluso más preferentemente al menos 0,1 y del modo más preferente al menos 0,2.

40 El uso de un catalizador de Ziegler-Natta que comprende tanto 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno para la homopolimerización de propileno se divulga en el documento WO 00/63261. Sin embargo, excepto sobre el contenido de xilenos insolubles, el documento WO 00/63261 no dice nada sobre las propiedades del homopolímero de propileno obtenido. El documento WO 00/63261 tampoco dice nada con respecto al uso de dicho catalizador para la copolimerización de propileno y uno o más comonómeros.

45 La polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales puede llevarse a cabo según técnicas conocidas. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en propileno líquido como medio de reacción. También puede llevarse a cabo en un diluyente, tal como un hidrocarburo inerte (polimerización en suspensión) o en la fase gaseosa. Para la producción de copolímeros de propileno heterofásicos, la polimerización se lleva a cabo preferentemente en uno o más reactores de polimerización en serie, usando propileno líquido como medio de reacción y después en uno o más reactores de fase gaseosa en serie, como se realiza, por ejemplo, en una línea de producción de polímero de propileno basada en tecnología Spheripol. Es preferente producir un copolímero de propileno heterofásico secuencialmente en (a) uno o más reactores de bucle y (b) uno o más reactores de fase gaseosa. Lo más preferente es usar solo un reactor de fase gaseosa.

50 Para la presente invención se producen homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios preferentemente mediante polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 100 °C. Preferentemente, las temperaturas se encuentran en el intervalo de 60 °C a 80 °C. La presión puede ser atmosférica o superior. Se encuentra preferentemente entre 2500 y 5000 kPa. El peso molecular de las cadenas de polímero y, en consecuencia, la fluidez del polímero de propileno se regula añadiendo hidrógeno.

55 Los polímeros de propileno producidos según la presente invención se caracterizan por una distribución de peso molecular amplia y un índice de isotacticidad alto. De hecho, la presente invención permite la producción de

5 polímeros de propileno bimodales en un único reactor de polimerización. En particular, los polímeros de propileno con un índice de fluidez alto, es decir, baja viscosidad, muestran una resistencia a la fusión aumentada debido a desechos en la fracción de alto peso molecular, permitiendo de este modo una mejor procesabilidad, por ejemplo en aplicaciones de extrusión. Para los propósitos de la presente invención un polímero de propileno bimodal, es decir, un polímero de propileno que tenga una distribución de peso molecular bimodal, comprende dos fracciones de polímero de propileno cuyos pesos moleculares son lo suficientemente diferentes como para separarlos de forma reproducible mediante un procedimiento analítico adecuado, por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

10 Los copolímeros de propileno heterofásicos producidos según la presente invención tienen una matriz de homocopolímero o copolímero aleatorio de distribución de peso molecular ancha o bimodal y, si procede, una distribución bimodal de inserción de comonómeros y una fase de goma con una distribución de peso molecular ancha o bimodal y una distribución bimodal de inserción de comonómeros. La fase de goma puede ser, por ejemplo, una goma de etileno y propileno (EPR). Con una relación en volumen constante R en las corrientes de alimentación del reactor de polimerización, es decir, $R = C2(\% \text{ en vol}) / (C2(\% \text{ en vol}) + C3(\% \text{ en vol}))$, de 0,42 la EPR que se obtiene con diéter como donante interno tiene el 42,7 % en peso de etileno, la EPR que se obtiene con succinato como donante interno tiene el 47,1 % en peso de etileno. Sin desear vincularse a ninguna teoría, esto se atribuye a la mayor reactividad de un catalizador de succinato frente al etileno en comparación con un catalizador de diéter. En consecuencia, un catalizador de succinato permite la incorporación de un nivel más elevado de etileno a una concentración de etileno dada en el reactor de polimerización. Puede decirse que el polímero de propileno resultante tiene una distribución de etileno bimodal en las cadenas poliméricas. Este comportamiento ofrece la ventaja adicional de permitir la producción de un intervalo amplio de productos en una planta de polimerización existente. En particular, la presente invención evita tener que usar dos reactores de fase gaseosa, como es actualmente el caso si se usa un compuesto de succinato como único donante de electrones interno, para la producción de una fase de EPR para proporcionar un copolímero heterofásico con un buen equilibrio de rigidez/resistencia al impacto.

25 Los polímeros de propileno fabricados según la presente invención muestran un comportamiento de flujo, contracción y procesamiento mejorado.

30 El polímero de propileno puede contener aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes, fotoestabilizantes, secuestrantes de ácidos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificantes, colorantes. Puede hallarse una visión general de dichos aditivos en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

Los polímeros de propileno de la presente invención pueden usarse en aplicaciones de extrusión y aplicaciones de moldeo por inyección, en particular en extrusión en películas, extrusión en fibras, láminas, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, estirado y soplado, termoconformación, etc.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de copolímeros de propileno que comprende la etapa de polimerización de propileno y uno o más comonómeros en uno o más reactores de polimerización en presencia de

- 5 (a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y una mezcla de un compuesto de diéter y un compuesto de succinato como donante de electrones interno, ambos en soporte de un haluro de magnesio en forma activa,
- (b) un compuesto de organoaluminio, preferentemente un Al-trialquilo, más preferentemente Al-trietilo, y
- (c) un donante externo opcional,

10 **caracterizado porque** la relación en peso de compuesto de diéter con respecto al compuesto de succinato se encuentra en el intervalo de 0,01 a 100, preferentemente de 0,02 a 10, incluso más preferentemente de 0,05 a 5 y del modo más preferente de 0,1 a 1,5, y **porque** el polímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno es un polímero de propileno bimodal.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el copolímero de propileno tiene una distribución de etileno bimodal.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno heterofásico se produce secuencialmente en

- (a) uno o más reactores de bucle, y
- (b) un reactor de fase gaseosa.