

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 691**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2008 E 12173608 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 2511306**

54 Título: **Catalizador con baja superficie específica**

30 Prioridad:

30.11.2007 EP 07122048

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

04.08.2014

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)

P.O. Box 330

06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es:

LEINONEN, TIMO;

DENIFL, PETER;

HAIKARAINEN, ANSSI y

VESTBERG, TORVALD

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 482 691 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

Catalizador con baja superficie específica

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo catalizador, así como a su uso en procesos de polimerización.

10 **[0002]** En el campo de los catalizadores desde hace muchos años se hacen grandes esfuerzos para mejorar adicionalmente los tipos de catalizadores hechos a la medida de finalidades específicas. Por ejemplo en procesos de polimerización se usan extensamente catalizadores de Ziegler-Natta que tienen muchas ventajas. Habitualmente tales catalizadores de Ziegler-Natta están típicamente soportados en materiales de soporte tales como materiales de soporte porosos orgánicos e inorgánicos tales como sílice, $MgCl_2$ o materiales poliméricos porosos. Sin embargo tales tipos de catalizadores soportados en material portador o de soporte poroso externo tienen muy a menudo el inconveniente de que en procesos de polimerización de copolímeros de propileno con alto contenido de comonómeros se producen indeseados problemas de adhesividad en los recipientes reactores así como en las líneas de transferencia. Además, la morfología de tales sistemas catalizadores es altamente dependiente de la morfología del material de soporte, y así conduce además a la obtención de polímeros con bastante baja densidad aparente, lo cual es perjudicial de cara a la obtención de altas productividades.

20 **[0003]** En la WO 2005/113613 se sugiere usar un catalizador como el descrito en la WO 03/000754 en la fabricación de copolímeros de propileno heterofásico. El catalizador empleado permite incrementar la productividad puesto que puede incrementarse la densidad aparente del producto polimerizado. El catalizador está en particular caracterizado por una bastante baja superficie específica. Sin embargo, tales tipos de catalizadores son inadecuados en procesos en los cuales deben incorporarse al polímero altas cantidades de comonómeros. En particular la adhesividad anteriormente mencionada no puede ser reducida satisfactoriamente.

25 **[0004]** La WO 2007/077027 prevé también partículas catalizadoras con bastante baja superficie específica pero adicionalmente caracterizadas por inclusiones, es decir, zonas dentro de las partículas sin actividad catalítica alguna. Tales tipos de catalizador son un avance en comparación con los catalizadores conocidos en la técnica y como los descritos en la WO 03/000754. Por ejemplo tales tipos de catalizadores permiten producir polímeros de propileno con cierta cantidad de comonómeros. Sin embargo ni este importante hecho ha sido reconocido ni se ha reconocido que un adicional perfeccionamiento de tal tipo de catalizadores podría traer el progreso en la fabricación de copolímeros de propileno con alto contenido de comonómeros.

35 **[0005]** En consecuencia el objeto de la presente invención es el de aportar un catalizador que permita producir copolímeros de propileno, y en particular copolímeros de propileno heterofásico o copolímeros aleatorios de propileno, con alto contenido de comonómeros, o sea de incluso más de un 35% en peso, superando los conocidos problemas de adhesividad en los recipientes reactores así como en las líneas de transferencia. Así, es un objeto adicional de la presente invención el de reducir el riesgo de ensuciamiento de los reactores. Además debe asegurarse una alta capacidad de producción.

40 **[0006]** El descubrimiento de la presente invención es el de aportar un catalizador en forma de partícula sólida con baja superficie específica, en donde dicha partícula comprende material sólido de superficie específica de menos de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ y pequeño tamaño de partículas.

45 **[0007]** En consecuencia, la presente invención está dirigida a un catalizador en forma de partícula sólida, en donde la partícula
 (a) tiene una superficie específica de menos de $20 \text{ m}^2/\text{g}$,
 (b) comprende un compuesto de metal de transición, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,
 50 (c) comprende un compuesto metálico, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 (d) comprende material sólido, en donde el material sólido
 (I) no comprende sitios catalíticamente activos,
 (II) tiene una superficie específica de menos de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, y
 55 (III) tiene un tamaño medio de partículas de menos de 200 nm.

[0008] Puede también decirse que la partícula sólida comprende material sólido que está exento de compuestos de metales de transición que son seleccionados de entre los hechos de metales de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y exento de compuestos de actínido o lantánido.

60 **[0009]** En una realización alternativa el catalizador está definido por ser una partícula sólida, en donde la partícula sólida
 (a) tiene una superficie específica medida de menos de $20 \text{ m}^2/\text{g}$,
 (b) comprende

(I) un compuesto de metal de transición donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,

y

(II) un compuesto metálico, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC),

en donde (al menos) el compuesto de metal de transición (o el compuesto de actínido o lantánido) (I) con el compuesto metálico (II) constituye los sitios activos de dicha partícula,

y

(c) comprende un material sólido, en donde el material sólido

(I) no comprende sitios catalíticamente activos,

(II) tiene una superficie específica de menos de 500 m²/g, y

(III) tiene un tamaño medio de partículas de menos de 200 nm.

[0010] Puede también decirse que la partícula sólida comprende un material sólido que está exento de compuestos de metales de transición, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y exento de compuestos de actínidos o lantánidos.

[0011] Sorprendentemente se ha descubierto que con el catalizador anteriormente definido son obtenibles copolímeros de propileno con alto contenido de comonómeros sin que se produzcan problemas de adhesividad de tipo alguno durante la fabricación. También la capacidad de producción con respecto al material producido es más alta debido a la incrementada densidad aparente de los polímeros producidos. Como puede apreciarse por ejemplo por la figura 1, con el nuevo catalizador pueden producirse copolímeros de propileno heterofásico con solubles en xileno en una cantidad bastante superior al 40% en peso y que sin embargo presentan excelentes propiedades de fluidez. La partícula catalizadora está en particular caracterizada por una muy baja superficie específica, lo cual indica que la superficie de la partícula catalizadora está prácticamente exenta de poros que penetren en el interior de las partículas. Por otro lado, la partícula catalizadora comprende material sólido, lo cual sin embargo da lugar a zonas dentro de la partícula sin actividad catalítica alguna. Debido al "efecto de replicación", con el nuevo catalizador inter alia es producible un copolímero de propileno heterofásico, en donde dicho copolímero está caracterizado por una matriz polímera que tiene una estructura de poros interna que sin embargo no se extiende hasta la superficie de la matriz. En otras palabras, la matriz de un copolímero de propileno heterofásico de este tipo tiene cavidades o poros internos que no tienen conexión con la superficie de la matriz. Estos poros o cavidades internos son capaces de acumular el copolímero de propileno elastomérico producido en una etapa de polimerización, donde se produce polímero heterofásico. En un proceso de polimerización mutietápico ésta es habitualmente la segunda etapa. Así, el material elastomérico principalmente se concentra en el interior de la matriz. El material elastomérico sin embargo es el principal causante de los problemas de adhesividad en tal tipo de procesos, donde se usan catalizadores con soportes normales, cuyo problema puede ser ahora evitado. En una realización especial y preferida, el material sólido está uniformemente distribuido en el interior de la partícula sólida, y debido al efecto de replicación es también posible distribuir dentro de la matriz de polímero de propileno el copolímero de propileno elastomérico muy uniformemente. Esto permite evitar la formación de un gradiente de concentración dentro de la partícula de polímero. Así, el nuevo catalizador es el candidato ideal para procesos para producir copolímeros de propileno heterofásico. Pero el carácter sobresaliente del nuevo catalizador resulta obvio no tan sólo para la fabricación de sistemas heterofásicos, sino también cuando este nuevo catalizador es empleado en procesos para la fabricación de copolímeros aleatorios de propileno con alto contenido de comonómeros. El nuevo catalizador permite producir copolímeros aleatorios de propileno con razonablemente altas cantidades de comonómero y que tienen buena aleatoriedad. Además, también durante el proceso no se producen problemas de adhesividad, incluso con alto contenido de comonómeros.

[0012] Naturalmente, el catalizador de la presente invención puede ser usado para producir polipropileno aleatorio y heterofásico con más bajas cantidades de comonómero, o para producir homopolímeros, también.

[0013] A continuación se especifica más ampliamente la invención tal como la definida en las dos realizaciones que se han expuesto anteriormente.

[0014] Como se ha expuesto anteriormente, un requisito es el de que el catalizador esté en forma de una partícula sólida. La partícula es típicamente de forma esférica, si bien la presente invención no queda limitada a una forma esférica. La partícula sólida según la presente invención también puede presentarse en formas redondas pero no esféricas, tales como las de las partículas alargadas, o bien las partículas sólidas pueden ser de tamaño irregular. Lo preferido según la presente invención, sin embargo, es una partícula que tiene una forma esférica.

[0015] Un adicional aspecto esencial de la presente invención es el de que la partícula catalizadora está esencialmente exenta de poros o cavidades que tengan acceso a la superficie. En otras palabras, la partícula catalizadora tiene dentro de la partícula zonas que no son catalíticamente activas, pero la partícula catalizadora está esencialmente exenta de poros o cavidades que sean abiertos a la superficie. La baja superficie específica de la partícula catalizadora demuestra la ausencia de poros abiertos.

- 5 [0016] Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales están soportados en material de soporte externo. Tal material tiene una alta porosidad y una alta superficie específica, lo que significa que sus poros o cavidades son abiertos a su superficie. Tal clase de catalizador soportado puede tener una alta actividad, si bien un inconveniente de tal tipo de catalizadores es el de que tiende a producir material pegajoso en particular cuando en el proceso de polimerización se usan altas cantidades de comonomero.
- 10 [0017] Por consiguiente se valora que el catalizador como el aquí definido esté exento de material de soporte externo y tenga una superficie específica de bastante baja a muy baja. Una baja superficie específica es valorada en la medida en que con la misma la densidad aparente del polímero producido puede ser incrementada, permitiendo alcanzar una alta capacidad de producción de material. Además, una baja superficie específica también reduce el riesgo de que la partícula catalizadora sólida tenga poros que se extiendan desde el interior de la partícula hasta la superficie. Típicamente la partícula catalizadora tiene una superficie específica medida según el comúnmente conocido método de BET con gas N₂ como adsorbtivo de análisis de menos de 20 m²/g, más preferiblemente de menos de 15 m²/g, y aun más preferiblemente de menos de 10 m²/g. En algunas realizaciones, la partícula catalizadora sólida según la presente invención presenta una superficie específica de 5 m²/g o menos.
- 15 [0018] La partícula catalizadora puede estar adicionalmente definida por el volumen de poros. Así, se valora que la partícula catalizadora tenga una porosidad de menos de 1,0 ml/g, más preferiblemente de menos de 0,5 ml/g, todavía más preferiblemente de menos de 0,3 ml/g, e incluso de menos de 0,2 ml/g. En otra realización preferida la porosidad no es detectable al ser determinada con el método aplicado como se define en la parte de los ejemplares.
- 20 [0019] La partícula catalizadora sólida según la presente invención además presenta preferiblemente un tamaño de partículas predeterminado. Típicamente, las partículas sólidas según la presente invención presentan una morfología uniforme y a menudo una estrecha distribución del tamaño de partículas.
- 25 [0020] Por añadidura, la partícula catalizadora sólida según la presente invención típicamente tiene un tamaño medio de partículas de no más de 500 µm, es decir, preferiblemente situado dentro de la gama de tamaños de partículas de 2 a 500 µm, y más preferiblemente de 5 a 200 µm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partículas sea de menos de 80 µm, y aun más preferiblemente de menos de 70 µm. Una gama de valores preferida para el tamaño medio de partículas es la de 5 a 80 µm, y más preferiblemente la de 10 a 60 µm. En algunos casos el tamaño medio de partículas está situado dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 50 µm.
- 30 [0021] La partícula catalizadora inventiva comprende naturalmente uno o varios componentes catalíticos activos. Estos componentes catalíticos activos constituyen los sitios catalíticamente activos de la partícula catalizadora. Como se explica en detalle más adelante, los componentes catalíticos activos, es decir los sitios catalíticamente activos, están distribuidos dentro de la parte de las partículas catalizadoras que no es el material sólido. Preferiblemente dichos componentes, o sea dichos sitios, están distribuidos uniformemente.
- 35 [0022] Son componentes activos según esta invención, además del compuesto de metal de transición que es seleccionado de entre los hechos de metales de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un compuesto de actínido o lantánido y del compuesto metálico hecho de un metal de los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) (véase lo indicado anteriormente y lo que se indica a continuación), también compuestos de aluminio, adicionales compuestos de metales de transición y/o cualquier producto de reacción o cualesquiera productos de reacción de un compuesto de metal de transición o de compuestos de metal de transición con compuestos metálicos hechos de un metal de uno de los grupos 1 a 3 y compuestos de aluminio. Así, el catalizador puede formarse in situ a partir de los componentes catalizadores, por ejemplo en solución de una manera conocida en la técnica.
- 40 [0023] El catalizador en forma (líquida) de solución puede ser convertido en partículas sólidas formando una emulsión de dicha fase catalizadora líquida en una fase continua, donde la fase catalizadora forma la fase dispersada en forma de gotículas. Solidificando las gotículas, se forman partículas catalizadoras sólidas.
- 45 [0024] Debe también entenderse que la partícula catalizadora preparada según la invención puede ser usada en un proceso de polimerización junto con cocatalizadores para así formar un sistema catalizador activo, el cual además puede comprender p. ej. dadores externos, etc. Además, dicho catalizador de la invención puede ser parte de un adicional sistema catalizador. Estas alternativas están dentro de los conocimientos de un experto en la materia.
- 50 [0025] Así, preferiblemente la partícula catalizadora tiene una superficie específica de menos de 20 m²/g y comprende:
- 55 (a) un compuesto de metal de transición que es seleccionado de entre los hechos de los metales de transición de uno de los grupos 4 a 10, de entre ellos preferiblemente el titanio, de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido,
- 60 (b) un compuesto metálico que es seleccionado de entre los hechos de un metal de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), siendo dicho metal preferiblemente magnesio,
- (c) opcionalmente un compuesto dador de electrones,
- (d) opcionalmente un compuesto de aluminio, y

- (e) material sólido, en donde el material sólido
 (I) no comprende sitios catalíticamente activos,
 (II) tiene una superficie específica de menos de 430 m²/g, y
 (III) tiene un tamaño medio de partículas de menos de 100 nm.

5

[0026] Adecuados compuestos catalizadores y adecuadas composiciones y condiciones de reacción para formar una partícula catalizadora de este tipo están en particular publicados en la WO 03/000754, en la WO 03/000757, en la WO 2004/029112 y en la WO 2007/077027, quedando estos cuatro documentos incorporados a la presente por referencia.

10

[0027] Son adecuados compuestos de metales de transición en particular compuestos de metales de transición hechos de metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de compuestos de metales de transición hechos de Ti, Fe, Co, Ni, Pt y/o Pd, pero también de Cr, Zr, Ta y Th, y en particular se prefieren los hechos de Ti, tal como el TiCl₄. De los compuestos metálicos hechos de metales de los grupos 1 a 4 de la tabla periódica (IUPAC) se prefieren los compuestos de elementos del grupo 2, y en particular los compuestos de Mg, tales como halogenuros de Mg, alcóxidos de Mg, etc., como es sabido para el experto en la materia.

15

[0028] En particular se emplea un catalizador de Ziegler-Natta (preferiblemente el metal de transición es titanio y el metal es magnesio), por ejemplo como se describe en la WO 03/000754, en la WO 03/000757, en la WO 2004/029112 y en la WO 2007/077027.

20

[0029] Como compuesto dador de electrones pueden usarse cualesquiera dadores de los que son conocidos en la técnica, si bien el dador es preferiblemente un monoéster o un diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, siendo éste último capaz de formar un complejo estructurado como un quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático puede ser formado in situ mediante reacción de un dicloruro de diácido o un cloruro de ácido carboxílico aromático con un diol y/o alcanol de C₂-C₁₆, y es preferible el ftalato de dioctilo.

25

[0030] El compuesto de aluminio es preferiblemente un compuesto que tiene la fórmula (I)



30

en donde

R representa a un grupo alquilo o alcoxi ramificado o de cadena recta que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono,

X representa a un halógeno, y preferiblemente cloro, bromo o yodo, y especialmente cloro, y

n representa a un 0, un 1, un 2 o un 3, y preferiblemente a un 0 o a un 1.

35

[0031] Preferiblemente los grupos alquilo tienen de 1 a 6 átomos de carbono y son grupos alquilo de cadena recta, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, ventilo o hexilo, y preferiblemente metilo, etilo, propilo y/o butilo.

40

[0032] Son ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio a emplear según la presente invención los miembros del grupo que consta de etóxido de dietilaluminio, dietóxido de etilaluminio, metóxido de dietilaluminio, propóxido de dietilaluminio, butóxido de dietilaluminio, etóxido de dicloroaluminio, dietóxido de cloro aluminio y etóxido de dimetilaluminio.

45

[0033] Son otros ejemplos adecuados de los compuestos de aluminio anteriormente definidos los miembros del grupo que consta de compuestos de tri-(C₁-C₆)-alquilaluminio, tales como trietilaluminio o tri-isobutilaluminio, o un compuesto de alquilaluminio que lleve de uno a tres átomos de halógeno tal como cloro. Se prefieren en particular los miembros del grupo que consta de trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y etóxido de dietilaluminio.

50

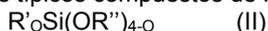
[0034] Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas catalizadores pueden incluir además de las partículas catalizadoras sólidas cocatalizadores y/o un dador externo o dadores externos, de una manera conocida en la técnica.

55

[0035] Pueden mencionarse como cocatalizador convencional p. ej. los miembros del grupo que consta de los basados en compuestos de elementos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), como p. ej. organoaluminio, tales como compuestos de aluminio, tales como compuestos de alquilo de aluminio, halogenuro de aluminio o alquilhalogenuro de aluminio (como p. ej. trietilaluminio). Adicionalmente pueden usarse uno o varios dadores externos que pueden ser típicamente seleccionados p. ej. de entre los miembros del grupo que consta de silanos o cualesquiera otros dadores externos de los que son perfectamente conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos en la técnica y son usados como agente estereorregulador en la polimerización de propileno. Los dadores externos son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de compuestos de hidrocarbiloxisilano y compuestos de hidrocarbiloalcano.

60

[0036] Los típicos compuestos de hidrocarbiloxisilano tienen la fórmula (II)



en donde

R' es un hidrocarbilo de C3-C12 a- o b-ramificado,

R'' es un hidrocarbilo de C1-C12, y

O es un entero de 1 a 3.

5 **[0037]** Son más ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbilo-silano que son útiles como dadores de
 electrones externos en la invención los miembros del grupo que consta de difenildimetoxisilano,
 dicitopentildimetoxisilano, dicitopentildietoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietoxisilano,
 dicitohexildimetoxisilano, dicitohexildietoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano,
 10 metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, ciclopentiltri-
 etoxisilano. Con la máxima preferencia, el compuesto de alcóxido-silano que tiene la fórmula (3) es
 dicitopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

15 **[0038]** Es también posible incluir en el catalizador de la invención otro componente catalizador u otros componentes
 catalizadores distinto(s) de dichos componentes catalizadores.

20 **[0039]** La partícula catalizadora sólida como la definida en la presente invención está además preferiblemente
 caracterizada por el hecho de que comprende los sitios catalíticamente activos distribuidos en toda la partícula
 catalizadora sólida, pero no en aquellas partes que comprenden material sólido como se ha definido anteriormente y
 como se define más detalladamente a continuación. Según la presente invención, esta definición significa que los sitios
 catalíticamente activos están uniformemente distribuidos en toda la partícula catalizadora, y preferiblemente que los
 sitios catalíticamente activos constituyen una considerable parte de la partícula catalizadora sólida según la presente
 invención. De acuerdo con realizaciones de la presente invención, esta definición significa que los componentes
 catalíticamente activos, es decir, los componentes catalizadores, constituyen la mayor parte de la partícula catalizadora.

25 **[0040]** Un adicional requisito de la presente invención es el de que la partícula catalizadora sólida comprenda material
 sólido que no comprenda sitios catalíticamente activos. Como alternativa o bien adicionalmente, el material sólido puede
 definirse como un material que esté exento de metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, tal
 como Ti, de la tabla periódica (IUPAC) y que esté exento de un compuesto de actínido o lantánido. En otras palabras, el
 material sólido no comprende los materiales catalíticos activos como los definidos en el ítem (b) de la reivindicación 1,
 30 es decir que no comprende compuestos o elementos de los que se usan para establecer sitios catalíticamente activos.
 Así, en caso de que la partícula catalizadora sólida comprenda cualesquiera compuestos hechos de uno de los metales
 de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, tal como Ti, de la tabla periódica (IUPAC), o un compuesto
 de actínido o lantánido, éstos no están entonces presentes en el material sólido.

35 **[0041]** Un material sólido de este tipo está con preferencia (uniformemente) dispersado dentro de la partícula
 catalizadora. En consecuencia, la partícula catalizadora sólida puede también verse como una matriz en la cual el
 material sólido está dispersado, es decir que forma una fase dispersada dentro de la fase de la matriz de la partícula
 catalizadora. La matriz está entonces constituida por los componentes catalíticamente activos como los definidos
 anteriormente, y en particular por los compuestos de metales de transición de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica
 40 (IUPAC) (o un compuesto de actínido o lantánido) y los compuestos metálicos hechos de metales de los grupos 1 a 3 de
 la tabla periódica (IUPAC). Naturalmente, todos los otros compuestos catalíticos como los definidos en la presente
 invención pueden adicionalmente constituir la matriz de la partícula catalizadora en la cual está dispersado el material
 sólido.

45 **[0042]** El material sólido habitualmente constituye tan sólo una pequeña parte de la masa total de la partícula
 catalizadora sólida. En consecuencia, la partícula sólida comprende hasta un 30% en peso de material sólido, y más
 preferiblemente hasta un 20% en peso. Se prefiere en particular que la partícula catalizadora sólida comprenda el
 material sólido en una cantidad situada dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 30% en peso, más
 preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 20% en peso, y aun más
 50 preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 10% en peso.

55 **[0043]** El material sólido puede ser de cualquier forma deseada, incluyendo las formas esféricas así como las formas
 alargadas y las formas irregulares. El material sólido según la presente invención puede tener una forma lamelar, o bien
 dichos materiales pueden ser largos y estrechos, teniendo por ejemplo la forma de una fibra. Sin embargo, es
 indeseable o menos favorable toda forma que ocasione un incremento de la superficie específica. Así, un material sólido
 preferido es esférico o casi esférico. Preferiblemente el material sólido tiene una forma esférica o al menos una forma
 casi esférica.

60 **[0044]** Son materiales sólidos preferidos los miembros del grupo que consta de materiales inorgánicos así como
 materiales orgánicos, y en particular materiales orgánicos poliméricos, siendo adecuados ejemplos de los mismos los
 miembros del grupo que consta de nanomateriales, tales como sílice, montmorillonita, negro de carbón, grafito, zeolitas,
 alúmina, así como otras partículas inorgánicas, incluyendo nanopérlas de vidrio o cualquier combinación de los mismos.
 Son adecuadas partículas orgánicas, y en particular partículas orgánicas poliméricas, los miembros del grupo que
 consta de nanopérlas hechas de polímeros tales como poliestireno u otros materiales poliméricos. En cualquier caso, el

material sólido empleado en la partícula catalizadora sólida tiene que ser inerte para con los sitios catalíticamente activos, durante la preparación de la partícula catalizadora sólida así como durante su subsiguiente uso en reacciones de polimerización. Esto significa que el material sólido no debe ser interferido en la formación de centros activos. Un adicional requisito esencial preferido del material sólido es el de que el mismo no comprenda compuestos de tipo alguno que vayan a usarse como compuestos catalíticamente activos como los definidos en la presente invención.

[0045] Así por ejemplo, el material sólido que se use en la presente invención no puede ser un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio. Este material pertenece a un grupo de minerales llamados minerales de hidróxido doble estratificados (LDHs) que según una definición general son una amplia clase de compuestos lamelares inorgánicos de carácter básico con alta capacidad de intercalación de aniones (Quim. Nova, Vol. 27, N° 4, 601-614, 2004). Los de esta clase de materiales no son adecuados para ser usados en la invención debido a la reactividad de los grupos OH-incluidos en el material, es decir que los grupos OH pueden reaccionar con el $TiCl_4$ que es parte de los sitios activos. Esta clase de reacción es la razón de que haya una disminución de la actividad y una incrementada cantidad de solubles en xileno.

[0046] En consecuencia, se prefiere en particular que el material sólido sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de partículas esféricas de escala nanométrica que constan de SiO_2 , materiales poliméricos y/o Al_2O_3 .

[0047] Se entiende por escala nanométrica según esta invención que el material sólido tiene un tamaño medio de partículas de menos de 100 nm, y más preferiblemente de menos de 90 nm. En consecuencia se prefiere que el material sólido tenga un tamaño medio de partículas de 10 a 90 nm, y más preferiblemente de 10 a 70 nm.

[0048] Hay que señalar que es también una característica esencial la de que el material sólido tenga un pequeño tamaño medio de partículas, es decir un tamaño medio de partículas de menos de 200 nm, y preferiblemente de menos de 100 nm, como se ha indicado anteriormente. Así, muchos materiales que tienen un mayor tamaño de partículas, tal como p. ej. un tamaño medio de partículas de varios cientos de nm a un tamaño de escala micrométrica, aunque sean químicamente adecuados para ser usados en la presente invención, no son el material a usar en la presente invención. Tales materiales de mayor tamaño de partículas son usados en la preparación de catalizadores p. ej. como tradicional material de soporte externo como es sabido en la técnica. Un inconveniente de usar tal clase de materiales en la preparación de un catalizador, especialmente desde el punto de vista del producto final, es el de que este tipo de material conduce fácilmente a la obtención de un material no homogéneo y la formación de geles, lo cual podría ser muy perjudicial en algunos campos de aplicación final, tal como en la producción de películas y fibras.

[0049] Se ha descubierto en particular que por ejemplo bastante altas cantidades de comonomeros, como p. ej. copolímero de propileno elastomérico, pueden ser incorporadas en una matriz de polímero de propileno del copolímero de propileno heterofásico sin que éste se vuelva pegajoso en caso de que sea bastante baja la superficie específica del material sólido usado.

[0050] Así, el material sólido de la partícula catalizadora como la definida en la presente invención debe tener una superficie específica de menos de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de menos de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, todavía más preferiblemente de menos de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, y aun todavía más preferiblemente de menos de $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0051] Se ha descubierto también que usando material sólido con más baja superficie específica (preferiblemente más un tamaño medio de partículas más bajo como el indicado anteriormente) la cantidad de material sólido dentro de la partícula catalizadora sólida puede ser reducida pero sin embargo puede producirse un copolímero de propileno heterofásico con altas cantidades de caucho sin tener problemas de adhesividad de tipo alguno (véanse las tablas 3A, 3B, 3C y 4).

[0052] Considerando lo anteriormente expuesto, el material sólido especialmente preferido dentro de la partícula catalizadora sólida tiene
(a) una superficie específica medida de menos de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, y
(b) un tamaño medio de partículas de menos de 80 nm.

[0053] Tal material sólido está preferiblemente presente en la partícula catalizadora sólida en cantidades que van desde un 2 hasta un 10% en peso.

[0054] Preferiblemente la partícula catalizadora de la presente invención es obtenida preparando una solución de uno o varios componentes catalizadores, dispersando dicha solución en un solvente, de forma tal que la solución catalizadora forma una fase dispersada en la fase solvente continua, y solidificando la fase catalizadora para así obtener la partícula catalizadora de la presente invención. El material sólido según la presente invención puede ser introducido mezclando adecuadamente dicho material con la solución catalizadora, durante la preparación de la misma o bien después de la formación de la fase catalizadora, es decir, en cualquier etapa antes de la solidificación de las partículas de catalizador.

[0055] En consecuencia, en un aspecto las partículas catalizadoras son obtenibles mediante un proceso que comprende los pasos de

(a) poner a los componentes catalizadores como los definidos anteriormente, es decir, a un compuesto metálico que es seleccionado de entre los hechos de los metales de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), en contacto con un compuesto de metal de transición que es seleccionado de entre los hechos de los metales de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido, para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

(b) separar las dos fases añadiendo el material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a la fase catalizadora,

(c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase catalizadora,

(d) añadir la fase solvente a la mezcla finamente dispersada,

(e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada en la fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada forma la fase dispersada, y

(f) solidificar la fase dispersada.

[0056] En otra realización las partículas catalizadoras son obtenibles mediante un proceso que comprende los pasos de

(a) poner en presencia del material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a los componentes catalizadores como los definidos anteriormente, es decir, a un compuesto metálico que es seleccionado de entre los hechos de metales de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), en contacto con un compuesto de metal de transición que es seleccionado de entre los hechos de los metales de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido, para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

(b) formar una emulsión que comprende una fase catalizadora que comprende el material sólido y una fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la fase catalizadora forma la fase dispersada, y

(c) solidificar la fase dispersada.

[0057] En cualquier paso antes de la recuperación final del catalizador sólido pueden ser añadidos adicionales componentes catalizadores, tales como compuestos de metal del grupo 13, como se ha descrito anteriormente. Además, durante la preparación pueden ser añadidos cualesquiera agentes que promuevan la formación de la emulsión. Pueden mencionarse como ejemplos agentes emulsionantes o estabilizadores de emulsión, como p. ej. agentes superficiactivos, tales como soluciones de polímeros acrílicos o metacrílicos y agentes minimizadores de la turbulencia, tales como polímeros de α -olefinas sin grupos polares, tales como polímeros de α -olefinas de 6 a 20 átomos de carbono.

[0058] Los procesos adecuados para la mezcla incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonido para la mezcla, como es sabido para el experto en la materia. Los parámetros de proceso, tales como el tiempo de mezcla, la intensidad de mezcla, el tipo de mezcla, la potencia empleada para la mezcla, tal como la velocidad de la mezcladora o la longitud de onda del ultrasonido empleado, la viscosidad de la fase solvente, los aditivos empleados, tales como agentes superficiactivos, etc., son usados para ajustar el tamaño de las partículas catalizadoras así como el tamaño, la forma, la cantidad y la distribución del material sólido dentro las partículas catalizadoras.

[0059] Se perfilan a continuación métodos particularmente adecuados para preparar las partículas catalizadoras de la presente invención.

[0060] La solución o fase catalizadora puede ser preparada de cualquier manera adecuada, tal como por ejemplo haciendo que los distintos compuestos precursores del catalizador reaccionen en un solvente adecuado. En una realización esta reacción es realizada en un solvente aromático, y preferiblemente en tolueno, de forma tal que la fase catalizadora es formada in situ y se separa de la fase solvente. Estas dos fases pueden ser entonces separadas, y el material sólido puede ser añadido a la fase catalizadora. Tras haber sometido a esta mezcla de fase catalizadora y material sólido a un adecuado proceso de dispersión, por ejemplo mediante mezcla mecánica o bien mediante la aplicación de ultrasonido, a fin de preparar una dispersión del material sólido en la fase catalizadora, esta mezcla (que puede ser una dispersión de material sólido en la fase catalizadora formando una microsuspensión) puede ser añadida de nuevo a la fase solvente o a un nuevo solvente, a fin de formar de nuevo una emulsión de la fase catalizadora dispersa en la fase solvente continua. La fase catalizadora, que comprende el material sólido, habitualmente está presente en esta mezcla en forma de pequeñas gutículas que corresponden en forma y tamaño aproximadamente a las partículas catalizadoras a preparar. Dichas partículas catalizadoras que comprenden el material sólido pueden ser entonces formadas y recuperadas de manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas catalizadoras mediante pasos de calentamiento y separación (para recuperar las partículas catalizadoras). A este respecto se hace referencia a la publicación en las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027 que publican adecuadas condiciones de reacción. Esta publicación queda incorporada a la presente por referencia. Las partículas catalizadoras obtenidas pueden además ser sometidas a adicionales pasos

de post-procesamiento tales como pasos de lavado, estabilización y prepolimerización, antes de su uso final en procesos de polimerización.

5 **[0061]** Un método alternativo y preferido al anteriormente perfilado método de preparación de las partículas catalizadoras de la presente invención es un método en el que el material sólido es ya introducido al comienzo del proceso, es decir, durante el paso de formar la solución catalizadora/fase catalizadora. Tal secuencia de pasos facilita la preparación de las partículas catalizadoras puesto que la fase catalizadora, tras su formación, no tiene que ser separada de la fase solvente para su mezcla con el material sólido.

10 **[0062]** En las anteriormente mencionadas solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que quedan incorporadas a la presente por referencia, se dan a conocer adecuadas condiciones metodológicas para la preparación de la fase catalizadora, la mezcla con la fase solvente, adecuados aditivos para ello, etc.

15 **[0063]** Como se desprende de lo expuesto anteriormente y de los ejemplos que se dan a continuación, la presente invención permite la preparación de una novedosa partícula catalizadora que comprende material sólido como el que se define en las reivindicaciones. El tamaño, la forma, la cantidad y la distribución del mismo dentro de la partícula catalizadora pueden ser controlados por medio del material sólido empleado y de las condiciones de proceso, en particular en las condiciones de mezcla que se han perfilado anteriormente.

20 **[0064]** La invención está además dirigida al uso del catalizador inventivo en procesos de polimerización, y en particular en procesos en los cuales se produce material heterofásico, tal como copolímero de propileno heterofásico, o copolímero aleatorio de propileno.

25 **[0065]** También se describe aquí:

A) Un catalizador realizado en forma de una partícula sólida, en donde la partícula:

(a) tiene una superficie específica de menos de 20 m²/g,

(b) comprende un compuesto de metal de transición que es seleccionado de entre los hechos de un metal de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,

30 (c) comprende un compuesto metálico que es seleccionado de entre los hechos de un metal de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y

(d) comprende material sólido, en donde el material sólido

(I) no comprende sitios catalíticamente activos,

(II) tiene una superficie específica de menos de 500 m²/g, y

35 (III) tiene un tamaño medio de partículas de menos de 100 nm;

B) Un catalizador según A), en donde el material sólido no comprende:

(a) compuestos de metales de transición que son seleccionados de entre los hechos de los metales de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), y

(b) compuestos de actínido o lantánido;

40 C) Un catalizador según A) o B), en donde el material sólido es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de materiales inorgánicos, materiales orgánicos, preferiblemente polímeros, o cualquier combinación de los mismos.

D) Un catalizador según cualquier de los ítems A) a C), en donde el material sólido es esférico.

45 E) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a D), en donde el material sólido tiene un tamaño medio de partículas de no más de 85 nm, y preferiblemente de no más de 75 nm.

F) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a E), en donde el material sólido tiene una superficie específica de menos de 440 m²/g, y preferiblemente de menos de 300 m²/g.

G) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a F), en donde la partícula sólida comprende hasta un 30% en peso, y preferiblemente no más de un 10% en peso, de material sólido.

50 H) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a G), en donde el material sólido está uniformemente distribuido dentro de la partícula sólida.

I) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a H), en donde la partícula sólida tiene una superficie específica de menos de 10 m²/g.

55 J) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a I), en donde la partícula sólida tiene un volumen de poros de menos de 1,0 ml/g.

K) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a J), en donde la partícula sólida es esférica.

L) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a K), en donde la partícula sólida tiene un tamaño medio de partículas de menos de 80 µm.

60 M) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a L), en donde la partícula sólida comprende un compuesto dador de electrones interno.

N) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a M), en donde la partícula sólida comprende un compuesto de fórmula (I)



en donde

R representa a un grupo alquilo o alcoxi ramificado o de cadena recta que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

X representa a un halógeno, y

n representa a un 0, un 1, un 2 o un 3.

5 O) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a O), en donde el catalizador es un catalizador del tipo de los de Ziegler-Natta.

P) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a O), en donde las partículas sólidas son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de:

10 (a) poner al menos a un compuesto hecho de uno de los elementos de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica en contacto con al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de metal de transición hecho de un metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

(b) separar las dos fases y añadir el material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a la fase catalizadora,

15 (c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase catalizadora,

(a) añadir la fase solvente a la mezcla finamente dispersada,

(e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada en la fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada forma la fase dispersada, y

(f) solidificar la fase dispersada.

20 Q) Un catalizador según cualquiera de los ítems A) a O), en donde las partículas sólidas son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de:

(a) en presencia del material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos, poner a al menos un compuesto hecho de un elemento de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica en contacto con al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de metal de transición hecho de un metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

(b) formar una emulsión que comprende una fase catalizadora que comprende dicho agente y una fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la fase catalizadora forma la fase dispersada, y

30 (c) solidificar la fase dispersada.

R) Un sistema catalizador que comprende

(a) una partícula catalizadora según cualquiera de los ítems A) a Q) y

(b) cocatalizador(es) y/o dador(es) externo(s) y/u opcionalmente activador(es).

35 S) El uso de un catalizador como el definido en cualquiera de los ítems A) a Q) o de un sistema catalizador según R) en un proceso de polimerización de polipropileno, y en particular de copolímero de propileno heterofásico o copolímero aleatorio de propileno.

[0066] Se describe a continuación más ampliamente la presente invención por medio de ejemplos.

40 EJEMPLOS

1. Definiciones/Métodos de Medición

45 [0067] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención así como a los ejemplos que se dan a continuación, a no ser que se defina otra cosa. El **MFR₂ (a 230°C)** (MFR = índice de fusión) se mide según la norma ISO 1133 (a 230°C, con una carga de 2,16 kg).

50 **ALEATORIEDAD:** En las mediciones por FTIR (FTIR = espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), películas de 250 µm de espesor fueron moldeadas por compresión a 225°C e investigadas en un aparato de medida por FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área del pico de etileno (760-700 cm⁻¹) fue usada como medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se da a 733 cm⁻¹. Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se da una banda de absorción a 720 cm⁻¹. Generalmente se observa para los copolímeros aleatorios un punto de inflexión que corresponde a series de etileno más largas. La calibración para el contenido de etileno total sobre la base del área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) sobre la base de la altura del pico a 733 cm⁻¹ se hizo por ¹³C-NMR (¹³C-NMR = resonancia magnética nuclear de ¹³C). (Thermochimica Acta, 66 (1990) 53-68).

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

Temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c y grado de cristalinidad:

60 [0068] Se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Tanto las curvas de cristalización como las curvas de fusión fueron obtenidas durante barridos de calentamiento y enfriamiento a razón de 10°C/min. entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización fueron tomadas como los picos de las endotermas y exotermas.

5 [0069] El **contenido de etileno**, en particular de la matriz, se mide con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C -NMR. Al medir el contenido de etileno en polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de preferiblemente 250 μm). El área de los picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} fue medida con el espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos por ^{13}C -NMR.

[0070] El **contenido de cualquiera de las α -olefinas de C4 a C20** se determina con ^{13}C -NMR; literatura: "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

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

15 [0071] Bajo agitación y a 135°C se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno. Tras 30 \pm 2 minutos se deja enfriar la solución por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, y luego se la deja sedimentarse por espacio de 30 minutos a 25 \pm 0,5°C. La solución se filtra con papel filtro al interior de dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml es evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo se seca bajo vacío a 90°C hasta ser alcanzado un peso constante.

$$\% \text{ de XS} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_1 = peso del residuo (g)

20 v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

[0072] La solución del segundo matraz de 100 ml es tratada con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra y se seca en un vacuohorno a 90°C.

$$\% \text{ de AM} = (100 \times m_2 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

25 m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_2 = peso del precipitado (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

30 v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

[0073] **Fluidez:** 90 g de polímero en polvo y 10 ml de xileno fueron mezclados en una botella de vidrio cerrada y sacudidos a mano por espacio de 30 minutos. Después de eso se dejó la botella en reposo por espacio de otras 1,5 horas, sacudiéndola de vez en cuando a mano. La fluidez se midió dejando que esta muestra fluyese a través de un embudo a temperatura ambiente. El tiempo que le lleva a la muestra fluir a través del embudo es una medida de la adhesividad. La media de 5 determinaciones distintas fue definida como la fluidez. Las dimensiones del embudo pueden deducirse de la figura 2.

[0074] **Porosidad:** BET con gas N_2 , ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (de catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

40 [0075] **Superficie específica:** BET con gas N_2 , ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (de catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío. El **tamaño medio de partículas** se mide con el aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; y los tamaños de partículas de menos de 100 nm se miden por microscopía electrónica de transmisión. El **tamaño medio de partículas (d50)** se mide con el aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

[0076] La **densidad aparente BD** se mide según la norma ASTM D 1895.

50 [0077] **Determinación de las cantidades de Ti y Mg en el catalizador**

55 [0078] La determinación de las cantidades de Ti y Mg en los componentes catalizadores se lleva a cabo usando la técnica del ICP (ICP = plasma acoplado inductivamente). Se usan soluciones patrón de 1000 mg/l de Ti y Mg para los patrones diluidos (los patrones diluidos se preparan a partir de las soluciones patrón de Ti y Mg, agua destilada y HNO_3 para contener la misma concentración de HNO_3 como las soluciones de las muestras de catalizador).

60 [0079] Se pesan 50-100 mg del componente catalizador en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se añaden 5 ml de HNO_3 concentrado (calidad Suprapur) y unos pocos mililitros de agua destilada. La solución resultante se diluye con agua destilada hasta la marca en un matraz de medición de 100 ml, enjuagando cuidadosamente el vial. Una muestra de líquido del matraz de medición se filtra usando un filtro de 0,45 μm y se pasa al alimentador de muestras del equipo ICP. Las concentraciones de Ti y Mg en las soluciones de muestra se obtienen del ICP en mg/l.

[0080] Los porcentajes de los elementos que están presentes en los componentes catalizadores se calculan usando la ecuación siguiente:

$$\text{Porcentaje (\%)} = (A \cdot V \cdot 100\% \cdot V \cdot 1000^{-1} \cdot m^{-1}) \cdot (V_a \cdot V_b^{-1})$$

donde

A = concentración del elemento (mg/l)

V = volumen de la muestra original (100 ml)

5 m = peso de la muestra de catalizador (mg)

V_a = volumen de la solución patrón diluida (ml)

V_b = volumen de la solución patrón de 1000 mg/l usada en la solución patrón diluida (ml).

[0081] Determinación de las cantidades de dadores en los componentes catalizadores

10

[0082] La determinación de las cantidades de dadores en los componentes catalizadores se lleva a cabo usando HPLC (HPLC = cromatografía de líquidos de alta resolución) (detector UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Se usan compuestos dadores puros para preparar las soluciones patrón.

15

[0083] Se pesan 50-100 mg del componente catalizador en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se añaden 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de la muestra es sonicada por espacio de 5-10 min. en un baño de ultrasonido. Se diluye apropiadamente la suspensión de acetonitrilo, y una muestra líquida se filtra usando un filtro de 0,45 μm y se pasa al vial de muestras del aparato de medida por HPLC. Las alturas de pico se obtienen de la HPLC.

20

[0084] El porcentaje de dador en el componente catalizador se calcula usando la ecuación siguiente:

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

donde

A_1 = altura del pico de la muestra

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

25 V = volumen de la solución de muestra (ml)

A_2 = altura del pico patrón

m = peso de la muestra (mg)

2. Preparación de los Ejemplos:

30

Ejemplo 1: Preparación de un complejo de Mg soluble

35

[0085] Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo con agitación 55,8 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$) a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición se mantuvo el contenido del reactor a menos de 20°C. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada hasta 60°C y mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación, y al cabo de ese tiempo quedó consumada la reacción. Entonces fueron añadidos 5,50 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo, y se continuó la agitación de la mezcla de reacción a 60°C por espacio de otros 30 minutos. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente, fue obtenida una solución amarilla.

40

Ejemplo 2: Catalizador con material sólido

45

[0086] Se pusieron en un reactor de acero de 90 l 24 kg de tetracloruro de titanio. Una mezcla de 0,190 kg de nanopartículas de SiO_2 (tamaño medio de partículas 80 nm; superficie específica 440 m^2/g ; densidad aparente 0,063 g/cm^3) proporcionadas por la Nanostructured & Amorphous Inc. (NanoAmor) y 21,0 kg de complejo de Mg fue luego añadida a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de dos horas. Durante la adición del complejo de Mg el contenido del reactor se mantuvo a menos de 35°C. 4,5 kg de n-heptano y 1,05 l de Viscoplex 1-254 de la RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 $\text{mm}^2/\text{seg.}$ y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml) fueron entonces añadidos a la mezcla de reacción a temperatura ambiente, y se mantuvo la agitación a esa temperatura por espacio de otros 60 minutos.

50

55

[0087] La temperatura de la mezcla de reacción fue entonces incrementada lentamente hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos, y fue mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación. Tras sedimentación y sifonamiento los sólidos fueron sometidos a lavado con una mezcla de 0,244 l de una solución al 30% en tolueno de dicloruro de dietilaluminio y 50 kg de tolueno por espacio de 110 minutos a 90°C, 30 kg de tolueno por espacio de 110 minutos a 90°C, 30 kg de n-heptano por espacio de 60 minutos a 50°C, y 30 kg de n-heptano por espacio de 60 minutos a 25°C.

60

[0088] Finalmente se añadieron al reactor 4,0 kg de aceite blanco (Primol 352, que tiene una viscosidad a 100°C de 8,5 $\text{mm}^2/\text{seg.}$ y una densidad a 15°C de 0,87 g/ml). La lechada de aceite obtenida fue agitada por espacio de otros 10 minutos a temperatura ambiente antes de ser el producto transferido a un recipiente de almacenamiento. Se obtuvo de la lechada de aceite mediante análisis un contenido de sólidos de un 23,4% en peso.

Ejemplo 3A: Partículas catalizadoras compactas - sin material sólido (Ejemplo Comparativo). Igual como en el ejemplo 2, pero no se añadieron al complejo de Mg nanopartículas de SiO₂.

Ejemplo 3B: Preparación de catalizador con material sólido (Ejemplo Comparativo)

5

[0089] En un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico se pusieron 19,5 ml de tetracloruro de titanio. Se añadieron a ello 150 mg de EXM 697-2 (hidroxicarbonato de magnesio y aluminio de la Süd-Chemie AG que tiene un tamaño medio de partículas de bastante más de 300 nm). Luego se añadieron 10,0 ml de n-heptano. La velocidad de mezcla fue ajustada a 170 rpm, y se añadieron lentamente a lo largo de un periodo de tiempo de 2 minutos 32,0 g de complejo de Mg. Durante la adición del complejo de Mg la temperatura del reactor se mantuvo a menos de 30°C.

10

[0090] Luego fueron añadidos a la mezcla de reacción a temperatura ambiente una solución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254. Tras 10 minutos de agitación, la temperatura de la mezcla de reacción fue elevada lentamente hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 20 minutos, y fue luego mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación.

15

[0091] Tras sedimentación y sifonamiento los sólidos fueron sometidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 minutos, dos veces con 60 ml de heptano por espacio de 10 minutos a 90°C y dos veces con 60 ml de pentano por espacio de 2 minutos a 25°C. Finalmente, los sólidos fueron secados a 60°C mediante purga con nitrógeno. Del catalizador fueron obtenidos mediante análisis un 13,8% en peso de magnesio, un 3,0% en peso de titanio y un 20,2% en peso de ftalato de di(2-etilhexilo) (DOP).

20

[0092] La homopolimerización de ensayo fue realizada como para los ejemplos de catalizadores 2 a 5.

25

Ejemplo 4: Catalizador con material sólido

[0093] Se pusieron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico 19,5 ml de tetracloruro de titanio. La velocidad de mezcla fue ajustada a 170 rpm. 32,0 g del complejo de Mg fueron entonces añadidos a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg el contenido del reactor fue mantenido a menos de 30°C.

30

[0094] Luego fueron añadidos 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 de la RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/seg. y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente una suspensión de 0,4 g de nanopartículas de SiO₂ (tamaño medio de partículas 80 nm; superficie específica 440 m²/g; densidad aparente 0,063 g/cm³) proporcionadas por la Nanostructured & Amorphous Inc.

35

[0095] (NanoAmor) en 10,0 ml de n-heptano. Se mantuvo la agitación a temperatura ambiente por espacio de 30 minutos.

40

[0096] La temperatura de la mezcla de reacción fue luego lentamente elevada hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 20 minutos, y fue mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación.

45

[0097] Tras sedimentación y sifonamiento los sólidos fueron sometidos a lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietilaluminio y 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 minutos, 60 ml de heptano por espacio de 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano por espacio de 10 minutos a 25°C. Finalmente, los sólidos fueron secados a 60°C mediante purga con nitrógeno, siendo así obtenido un polvo amarillo sensible al aire.

50

Ejemplo 5: Catalizador con material sólido con muy baja superficie específica

[0098] Se pusieron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico 19,5 ml de tetracloruro de titanio. La velocidad de mezcla fue ajustada a 170 rpm. 32,0 g del complejo de Mg fueron entonces añadidos a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg el contenido del reactor fue mantenido a menos de 30°C.

55

[0099] Luego fueron añadidos 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 de la RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/seg. y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente fue añadida una suspensión de 0,6 g de nanopartículas de Al₂O₃ (tamaño medio de partículas 60 nm; superficie específica 25 m²/g; densidad aparente 0,52 g/cm³) proporcionadas por la Nanostructured & Amorphous Inc.

60

[0100] (NanoAmor) en 10,0 ml de n-heptano. Se mantuvo la agitación a temperatura ambiente por espacio de 30 minutos.

[0101] La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada lentamente hasta los 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 20 minutos y mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación.

5 [0102] Tras sedimentación y sifonamiento los sólidos fueron sometido a lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietilaluminio y 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 minutos, 60 ml de heptano por espacio de 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano por espacio de 10 minutos a 25°C. Finalmente, los sólidos fueron secados a 60°C mediante purga con nitrógeno, siendo así obtenido un polvo amarillo sensible al aire.

10 **Ejemplo 6:**

[0103] Todas las materias primas estaban esencialmente exentas de agua y aire y todas las adiciones de materiales al reactor y los distintos pasos fueron realizados bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en el propileno era de menos de 5 ppm.

15 [0104] La polimerización se hizo en un reactor de 5 litros que fue calentado, se le hizo el vacío y fue purgado con nitrógeno antes de pasar a ser usado. Fueron mezclados y se dejó que reaccionasen por espacio de 5 minutos 276 ml de TEA (trietilaluminio de Witco que se usó tal como fue recibido), 47 ml de dador Do (d ciclopentildimetoxisilano, de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno). La mitad de la mezcla fue añadida al reactor y la otra mitad fue mezclada con 14,9 mg de catalizador de Ziegler-Natta estereoespecífico y altamente activo del ejemplo 2. Tras aproximadamente 10 minutos fue añadida al reactor la mezcla de catalizador ZN/TEA/dador Do/pentano. La relación molar de Al/Ti era de 250 y la relación molar de Al/Do era de 10. Fueron añadidos al reactor 200 mmoles de hidrógeno y 1400 g de propileno. La temperatura fue incrementada desde la temperatura ambiente hasta 80°C durante 16 minutos. La reacción fue detenida, tras 30 minutos a 80°C, expulsando el monómero que no había reaccionado. Finalmente el polvo de polímero fue sacado del reactor y analizado y sometido a ensayo. El MFR del producto era de 6 g/min. Los otros datos del polímero pueden verse en la tabla 3. El resultado del ensayo de fluidez fue de 1,9 segundos.

30 **Ejemplo 7:**

[0105] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 6, pero tras haber expulsado el propileno que no había reaccionado tras el paso de polimerización masiva la polimerización fue continuada en fase gaseosa (etapa de caucho). Tras la fase masiva el reactor fue puesto a presión hasta 5 bares y purgado tres veces con una mezcla de etileno/propileno en la proporción de 0,75 moles/mol. Fueron añadidos 200 mmoles de hidrógeno y la temperatura fue incrementada hasta 80°C y la presión con la mezcla de etileno/propileno anteriormente mencionada fue llevada hasta 20 bares durante 14 minutos. Se siguió según las lecturas de las balanzas el consumo de etileno y propileno. Se dejó que la reacción continuase hasta haber sido aportados al reactor en total 403 g de etileno y propileno. El MFR del producto final fue de 2,8 g/10 min. y el contenido de solubles en xileno (XS) era de un 43,5% en peso. El polvo de polímero presentaba casi ninguna adhesividad, lo cual también se ve en la buena fluidez. El resultado del ensayo de fluidez fue de 5,1 segundos. Otros datos están indicados en la tabla 3.

40 **Ejemplo 8:**

[0106] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 4. El producto tenía un MFR de 8,4 g/10 min. y un XS de un 1,5% en peso. Los otros datos están indicados en la tabla 3. El resultado del ensayo de fluidez fue de 2,0 segundos.

50 **Ejemplo 9:**

[0107] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que después de la etapa de polimerización masiva la reacción fue continuada en fase gaseosa como se ha descrito en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmoles. Se detuvo la reacción cuando se habían aportado al reactor en total 411 g de etileno y propileno. El MFR del producto era de 3,9 g/10 min. y el XS era de un 44,3% en peso. El polvo tenía buena fluidez. El resultado del ensayo de fluidez fue de 6,7 segundos. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

55 **Ejemplo 10:**

[0108] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que después de la etapa de polimerización masiva la reacción fue continuada en fase gaseosa como se ha descrito en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmoles. Se detuvo la reacción cuando se habían aportado al reactor en total 437 g de etileno y propileno. El MFR del producto era de 3,6 g/10 min. y el XS era de un 47,8% en peso. El polvo era ligeramente pegajoso. El resultado del ensayo de fluidez fue de 11,6 segundos. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

Ejemplo 11:

5 [0109] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 5. El MFR del producto era de 9,3 g/10 min. y el XS era de un 1,6% en peso. El resultado del ensayo de fluidez fue de 3,0 segundos. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

Ejemplo 12:

10 [0110] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 11, con la excepción de que después de la etapa de polimerización masiva la reacción fue continuada en fase gaseosa como se ha descrito en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 250 mmoles. Se detuvo la reacción cuando se hubieron aportado al reactor en total 445 g de etileno y propileno.

15 [0111] El MFR del producto era de 3,3 g/10 min. y el XS era de un 48,8% en peso. El polvo de polímero era fluido y el resultado del ensayo de fluidez fue de 6,0 segundos. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

Ejemplo 13: Ejemplo comparativo

20 [0112] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usó el catalizador que se ha descrito en el ejemplo 3A. Este catalizador no contiene nanopartículas. El MFR del producto era de 8,9 g/10 min. y el XS era de un 1,2% en peso. Los otros datos están indicados en la tabla 3.

Ejemplo 14: Ejemplo comparativo

25 [0113] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que después de la etapa de polimerización masiva la reacción fue continuada en fase gaseosa como se ha descrito en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 90 mmoles. Se detuvo la reacción al haber sido aportados al reactor en total 243 g de etileno y propileno. El MFR del producto era de 5,1 g/10 min. y el XS era de un 25,6% en peso. El polvo de polímero era muy pegajoso ya a este bajo nivel de caucho, y el resultado del ensayo de fluidez fue de 11,4 segundos. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

30

Ejemplo 15: Ejemplo comparativo

35 [0114] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que después de la etapa de polimerización masiva la reacción fue continuada en fase gaseosa como se ha descrito en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 250 mmoles. Se detuvo la reacción al haber sido aportados al reactor en total 312 g de etileno y propileno. El MFR del producto era de 4,3 g/10 min. y el XS era de un 34,9% en peso. El polvo de polímero era tan pegajoso, que no era posible medir la fluidez. Los otros datos pueden verse en la tabla 3.

40

Ejemplo 16: PP aleatorio

45 [0115] Todas las materias primas estaban esencialmente exentas de agua y aire y todas las adiciones de materiales al reactor y los distintos pasos se hicieron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en el propileno era de menos de 5 ppm.

[0116] La polimerización se hizo en un reactor de 5 litros que fue calentado, se le hizo vacío y fue purgado con nitrógeno antes de pasar a ser usado. Se mezclaron y se dejaron reaccionar por espacio de 5 minutos 138 ml de TEA (trietilaluminio, de Witco, que se usó tal como fue recibido), 47 ml de dador Do (diciclopentildimetoxisilano, de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno). La mitad de la mezcla fue añadida al reactor y la otra mitad fue mezclada con 12,4 mg de catalizador de Ziegler-Natta estereoespecífico y altamente activo del ejemplo 2. Tras aproximadamente 10 minutos fue añadida al reactor la mezcla de catalizador ZN/TEA/dador Do/pentano. La relación molar de Al/Ti era de 150 y la relación molar de Al/Do era de 5. Fueron añadidos al reactor 350 mmoles de hidrógeno y 1400 g de propileno. Se añadió continuamente etileno durante la polimerización, y fueron añadidos en total 19,2 g. La temperatura fue incrementada desde la temperatura ambiente hasta 70°C durante 16 minutos. Se detuvo la reacción, tras 30 minutos a 70°C, expulsando el monómero que no había reaccionado. Finalmente, el polvo de polímero fue sacado del reactor y analizado y sometido a ensayo. El contenido de etileno en el producto era de un 3,7% en peso. Los otros datos del polímero pueden verse en la tabla 4.

50

55

Ejemplo 17: PP aleatorio

[0117] Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 16, pero tras haber expulsado el propileno que no había reaccionado tras la etapa de polimerización masiva la polimerización fue continuada en fase gaseosa. Después el reactor de fase masiva fue puesto a una presión de hasta 5 bares y purgado tres veces con una mezcla de

5 etileno/propileno en la proporción de 0,085 moles/mol. Fueron añadidos 150 mmoles de hidrógeno y la temperatura fue incrementada hasta 80°C y la presión con la mezcla de etileno/propileno anteriormente mencionada fue llevada hasta 20 bares durante 13 minutos. Se siguió por las lecturas de las básculas el consumo de etileno y propileno. Se dejó que continuase la reacción hasta haber sido aportados al reactor en total 459 g de etileno y propileno. La producción total fue de 598 g, lo cual significa que la mitad del producto final fue producida en la polimerización en fase masiva y la mitad en la polimerización en fase gaseosa. Cuando se abrió el reactor, se vio que el polvo de polímero era fluido. El XS del polímero era de un 22% en peso y el contenido de etileno en el producto era de un 6,0% en peso, lo que significa que el contenido de etileno en el material producido en la fase gaseosa era de un 8,3% en peso. El polvo no es pegajoso en el ensayo de fluidez y el valor de fluidez es muy bajo, y concretamente de 2,3 segundos. Pueden verse otros datos en la tabla 4.

Ejemplo 18: PP aleatorio - Ejemplo Comparativo

15 **[0118]** Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 16, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 3A. El contenido de etileno en el polímero era de un 3,7% en peso. Los otros datos están indicados en la tabla 4.

Ejemplo 19: PP aleatorio - Ejemplo Comparativo

20 **[0119]** Este ejemplo se hizo de acuerdo con el ejemplo 18, pero tras haber expulsado el propileno que no había reaccionado después del paso de polimerización masiva la polimerización fue continuada en fase gaseosa, como se ha descrito en el ejemplo 17. Al abrir el reactor tras la polimerización, se vio que aproximadamente 2/3 del polvo de polímero estaban pegados sin fuerza.

Tabla 1: Propiedades de las partículas catalizadoras

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

*El límite más inferior para la medida de la superficie específica mediante el método usado es de 5 m²/g

Ensayo de homopolimerización con catalizadores de los ejemplos 2 a 5

25 **[0120]** La polimerización masiva de propileno fue realizada en un reactor de tanque de 5 l con agitación. Fueron mezclados y se dejó que reaccionasen por espacio de 5 minutos aproximadamente 0,9 ml de trietilaluminio (TEA) como cocatalizador, aprox. 0,12 ml de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMMS) como dador externo y 30 ml de n-pentano. La mitad de la mezcla fue entonces añadida al reactor de polimerización y la otra mitad fue mezclada con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Tras haber transcurrido otros 5 minutos fue añadida al reactor la mezcla de catalizador/TEA/dador/n-pentano. La reacción molar de Al/Ti era de 250 moles/mol y la reacción molar de Al/CMMS era de 10 moles/mol. Fueron introducidos en el reactor 70 mmoles de hidrógeno y 1400 g de propileno y la temperatura fue elevada a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos hasta la temperatura de polimerización, de 80°C. El tiempo de polimerización tras haber sido alcanzada la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, después de lo cual el polímero formado fue sacado del reactor.

Tabla 2: Resultados de homopolimerización

		Ej 2	Ej 3A	Ej 3B	Ej 4	Ej 5
Actividad	[kg PP/g cat*1h]	34,2	31,9	27,6	30,5	33,7
XS	[% en peso]	1,3	1,6	2,1	1,4	1,5
MFR	[g/10 min.]	7,4	8,0	5,9	6,8	5,4
Densidad aparente	[kg/m ³]	517	528	400	510	390
Superficie específica*	[m ² /g]	<5	<5	<5	<5	<5
Porosidad	[ml/g]	0,0	-		0,0	0,0

*El límite más inferior para la medida de la superficie específica mediante el método usado es de 5 m²/g.

Por los resultados de los ensayos de homopolimerización puede verse que el polímero producido con el catalizador comparativo 3B, es decir, el catalizador con material sólido que es hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, tiene una actividad claramente más baja así como un XS claramente más alto. El material sólido usado en el ejemplo comparativo 3B tiene partículas de un tamaño que va desde varios cientos de nm hasta varias micras.

Tabla 3 (A): Resultados de polimerización de los ejemplos 6 a 9

		Ej 6	Ej 7	Ej 8	Ej 9
Cat. del ejemplo		Ej 2	Ej 2	Ej 4	Ej 4
Cantidad de cat.	[mg]	14,9	11,7	11,7	12,8
Polimerización masiva					
Temperatura	[°C]	80	80	80	80
Tiempo	[min.]	30	30	30	30
Polimerización en fase gaseosa					
Hidrógeno	[mmoles]	-	200	-	180
Tiempo	[min.]	-	45	-	0,75
Etileno/propileno en el material de alimentación	[moles/mol]	-	0,75	-	0,75
Aportación total de etileno	[g]	-	135	-	134
Aportación total de propileno	[g]	-	268	-	277
Producción	[g]	404	608	274	590
Producto polímero					
Etileno en el polímero	[% en peso]	-	16,7	-	17,3
XS	[% en peso]	0,8	43,5	1,5	44,3
AM	[% en peso]	-	42,8	-	43,5
Etileno en la AM	[% en peso]	-	32,8	-	35,7
Pm de la AM / 1000	[g/mol]	-	230	-	217
MFR	[g/10 min.]	6	2,8	8,4	3,9
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,8	163,8	164,6
Cristalinidad	[%]	55	27	53	27
Fluidez media	[seg.]	1,9	5,1	2,0	6,7

Tabla 3 (B): Resultados de polimerización de los ejemplos 10 a 12

		Ej 10	Ej 11	Ej 12
Cat. del ejemplo		Ej 4	Ej 5	Ej 5
Cantidad de cat.	[mg]	12,7	11,7	12,5
Polimerización masiva				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Tiempo	[min.]	30	30	30
Polimerización en fase gaseosa				
Hidrógeno	[mmoles]	180		250
Tiempo	[min.]	61		50
Etileno/propileno en el material de alimentación	[moles/mol]	0,75		0,75
Aportación total de etileno	[g]	144		148
Aportación total de propileno	[g]	293		297
Producción	[g]	606	285	625
Producto polímero				
Etileno en el polímero	[% en peso]	19,1		19,8
XS	[% en peso]	47,8	1,6	48,8
AM	[% en peso]	46,2		48,3
Etileno en la AM	[% en peso]	34,7		30
Pm de la AM / 1000	[g/mol]	226		250
MFR	[g/10 min.]	3,6	9,3	3,3
Punto de fusión	[°C]	162,6	163,8	162,8
Cristalinidad	[%]	25	54	24
Fluidez media	[seg.]	11,6	3,0	6,0

Tabla 3 (C): Resultados de polimerización de los ejemplos 10 a 12

		Ej 13 Comp	Ej 14 Comp	Ej 15 Comp
		Ej 3A	Ej 3A	Ej 3A
Catalizador del ejemplo				
Cantidad de cat.	[mg]	16,5	16,5	16,5
Polimerización masiva				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Tiempo	[min.]	30	30	30
Polimerización en fase gaseosa				
Hidrógeno	[mmoles]	-	90	90
Tiempo	[min.]	-	21	32
Etileno/propileno en el material de alimentación	[moles/mol]	-	0,75	0,75
Aportación total de etileno	[g]	-	79	106
Aportación total de propileno	[g]	-	164	206
Producción	[g]	299	436	519
Producto polímero				
Etileno en el polímero	[% en peso]	-	10,7	13,9
XS	[% en peso]	1,2	25,6	34,9
AM	[% en peso]	-	25	34
Etileno en la AM	[% en peso]	-	36	37,1
Pm de la AM / 1000	[g/mol]	-	270	271
MFR	[g/10 min.]	8,9	5,1	4,3
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,2	163,9
Cristalinidad	[%]	48	37	34
Fluidez media	[seg.]	1,6	11,4	demasiado pegajoso

Tabla 4: Resultados de polimerización de los ejemplos 16 a 19

		Ej 16	Ej 17	Ej 18 Comp	Ej 19 Comp
		Ej 2	Ej 2	Ej 3A	Ej 3A
Catalizador del ejemplo					
Cantidad de cat.	[mg]	12,4	12,5	16,2	16,2
Polimerización masiva					
Aportación de etileno	[g]	19,2	19,3	19,7	19,3
Polimerización en fase gaseosa					
Tiempo	[min]	-	65	-	77
Etileno/propileno en el material de alimentación	[moles/mol]	-	65	-	77
Aportación de etileno	[g]	-	25	-	26,2
Aportación de propileno	[g]	-	434	-	467
Producción	[g]	282	598	318	630
División: Material en fase masiva/fase gaseosa	en peso/en peso	100/0	50/50	100/0	50/50
Polímero					
Etileno	[% en peso]	3,7	6	3,7	6,3
Etileno en el material en fase gaseosa	[% en peso]	-	8,3	-	8,9
Aleatoriedad	%	75,6	67,7	75,7	66,9
XS	[% en peso]	6,7	22	7,6	23,3
MFR	[g/10 min.]	5,0	4,0	7,5	5,8
Punto de fusión	[°C]	140,1	134,7	139	132,5
Cristalinidad	[%]	36	27	36	27
Fluidez media	[seg.]	-	2,3	-	5,7

REIVINDICACIONES

1. Catalizador en forma de una partícula sólida, en donde la partícula
 - (a) tiene una superficie específica de menos de 20 m²/g,
 - (b) comprende un compuesto de metal de transición, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un compuesto de actínido o lantánido,
 - (c) comprende un compuesto metálico, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 - (d) comprende material sólido, en donde el material sólido
 - (I) no comprende sitios catalíticamente activos,
 - (II) tiene una superficie específica de menos de 500 m²/g, y
 - (III) tiene un tamaño medio de partículas de menos de 200 nm.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en donde el material sólido no comprende
 - (a) compuestos de metales de transición, donde el metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y
 - (b) compuestos de actínido o lantánido.
3. Catalizador según la reivindicación 1 o 2, en donde el material sólido es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de materiales inorgánicos, materiales orgánicos, preferiblemente polímeros, y cualquier combinación de los mismos.
4. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida y/o el material sólido es/son esférica(o)(os).
5. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material sólido tiene
 - (a) un tamaño medio de partículas de no más de 85 nm, y preferiblemente de no más de 75 nm, y/o
 - (b) una superficie específica de menos de 440 m²/g, y preferiblemente de menos de 300 m²/g.
6. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida comprende hasta un 30% en peso, y preferiblemente no más de un 10% en peso, de material sólido.
7. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material sólido está uniformemente distribuido dentro de la partícula sólida.
8. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida tiene
 - (a) una superficie específica de menos de 10 m²/g, y/o
 - (b) un volumen de poros de menos de 1,0 ml/g.
9. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida tiene un tamaño medio de partículas de menos de 80 μm.
10. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida comprende un compuesto dador de electrones interno.
11. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la partícula sólida comprende un compuesto de fórmula (I)

$$\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n \quad (\text{I})$$
 en donde
 - R representa a un grupo alquilo o alcoxi ramificado o de cadena recta que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,
 - X representa a un halógeno, y
 - n representa a un 0, un 1, un 2 o un 3.
12. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador es un catalizador del tipo de los de Ziegler-Natta.
13. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas sólidas son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de
 - (a) poner a al menos un compuesto de un elemento de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica en contacto con al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de metal de transición hecho de un metal de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

- (b) separar las dos fases y añadir el material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a la fase catalizadora,
(c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase catalizadora,
(d) añadir la fase solvente a la mezcla finamente dispersada,
5 (e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada en la fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada forma la fase dispersada, y
(f) solidificar la fase dispersada.
- 10 14. Catalizador según una de las anteriores reivindicaciones 1 a 12, en donde las partículas sólidas son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de
(a) en presencia del material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos, poner a al menos un compuesto de un elemento de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica en contacto con al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de metal de transición hecho de un metal de transición de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido
15 para así formar un producto de reacción en presencia de un solvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,
(b) formar una emulsión que comprende una fase catalizadora que comprende a dicho agente y una fase solvente, en donde la fase solvente representa la fase continua y la fase catalizadora forma la fase dispersada, y
20 (c) solidificar la fase dispersada.
15. Sistema catalizador que comprende
(a) una partícula catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones precedentes y
(b) cocatalizador(es) y/o dador(es) externo(s) y/u opcionalmente activador(es).
- 25 16. Uso de un catalizado como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o de un sistema catalizador según la reivindicación 15 en un proceso de polimerización de polipropileno, y en particular de copolímero de propileno heterofásico o copolímero aleatorio de propileno.

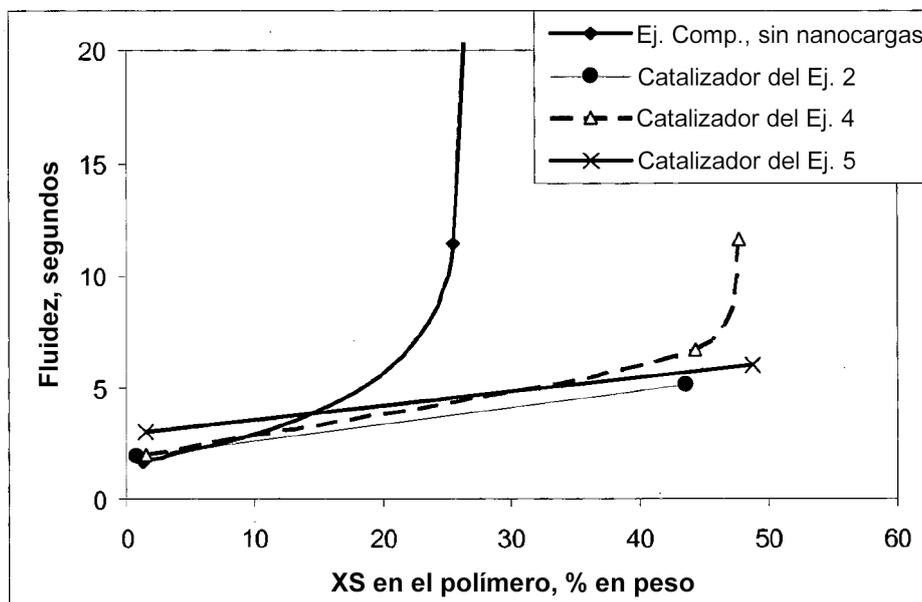


Figura 1: La fluidez fue medida dejando que 90 g de polvo de polímero fluyesen a través de un embudo. El tiempo que le lleva a la muestra fluir a través del embudo es una medida de la adhesividad.

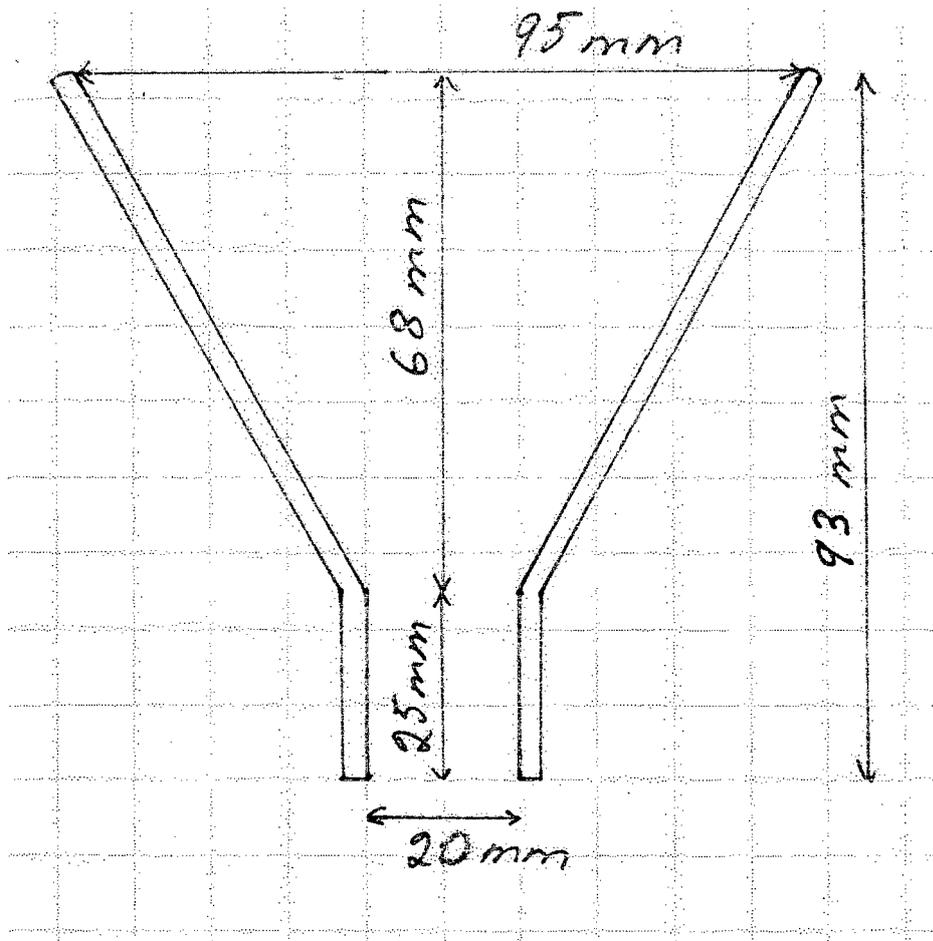


Figura 2: Embudo para el ensayo de fluidez