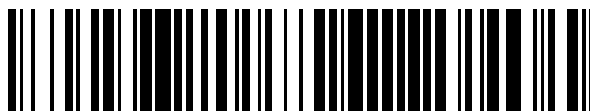


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 477**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
D01F 6/06 (2006.01)
D01F 6/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2004 E 04736049 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 1631601**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de polipropileno utilizando catalizadores de Ziegler-Natta de alto rendimiento**

30 Prioridad:

06.06.2003 EP 03012906

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VESTBERG, TORVALD y
JÄÄSKELÄINEN, PIRJO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 536 477 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

Procedimiento para la fabricación de polipropileno utilizando catalizadores de Ziegler-Natta de alto rendimiento

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de homopolímeros y copolímeros de propileno adecuados para la preparación de películas y fibras, en el que dicho procedimiento comprende la polimerización de los monómeros en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento. La presente invención se refiere, además, a productos de polipropileno que pueden obtenerse por dicho procedimiento, y a la utilización de dichos productos de polipropileno en la preparación de películas y fibras.

La fabricación de homopolímeros y copolímeros de propileno utilizando, por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta es bien conocida en la técnica. Naturalmente, en la fabricación de estos polímeros resulta deseable que el catalizador utilizado en el procedimiento de producción proporcione el polímero con un rendimiento elevado.

Cuando se utilizan en la polimerización de propileno, los catalizadores de Ziegler-Natta de alto rendimiento, con fijación convencional, tienen tendencia a producir polipropilenos con largas secuencias isotácticas, lo que da lugar a una cristalinidad elevada de los productos y, a su vez, a una rigidez elevada. Sin embargo, para las aplicaciones de películas y fibras resulta deseable una menor rigidez del producto polimérico. Si se utilizan catalizadores de alto rendimiento convencionales, puede alcanzarse una menor rigidez cambiando el tipo y la cantidad de dador externo en el procedimiento de polimerización. Sin embargo, los productos con una menor rigidez obtenidos por un procedimiento de este tipo presentan un grado de cristalización menor y, por consiguiente, una mayor cantidad de sustancias solubles en xileno (XS), lo que no es deseable. Resulta deseable una cantidad baja de sustancias solubles en xileno (XS), ya que un XS menor da lugar a una buena transparencia de los productos de película. Además, un XS bajo tiene un efecto deseado en el coeficiente de rozamiento. Además, si el XS es alto, se producen problemas de olor y sabor. Según la presente invención, ahora es posible obtener una rigidez baja y a la vez un XS bajo, es decir, se pueden evitar las desventajas de tener un XS más alto.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que pueden obtenerse homopolímeros y copolímeros de propileno con una idoneidad excelente para la aplicación en películas y fibras mediante un procedimiento que comprende la utilización de un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento, que a su vez comprende un componente, que se prepara según un procedimiento que comprende:

a) formar un sistema de emulsión líquido/líquido, que contiene una solución homogénea, por lo menos, de un componente de catalizador que comprende un metal de transición, es decir, un metal de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un actínido o un lantánido, dispersándose dicha solución en un disolvente inmiscible con la misma y formándose la fase dispersa del sistema de emulsión líquido/líquido,

b) solidificar dichas gotitas dispersadas a fin de formar partículas sólidas del componente de catalizador con un intervalo de tamaños predeterminado, y

c) eliminar el disolvente de la mezcla de reacción a fin de obtener dichas partículas sólidas de componente de catalizador.

El componente de catalizador puede incluir, además de dicho compuesto de metal de transición, cualquier cocatalizador o cocatalizadores adicionales, por ejemplo, compuestos adicionales de metales de transición y/o activadores y/o captadores de veneno y/o cualquier producto o productos de reacción de un compuesto o compuestos de metal de transición y un cocatalizador o cocatalizadores. El catalizador sólido puede formarse in situ a partir de los componentes de catalizador en dicha solución, sin utilizar ningún soporte o portador externo.

En consecuencia, la presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de una película o fibra de polímero, que comprende un homopolímero o copolímero de propileno, en el que dicho homopolímero o copolímero de propileno se prepara en un procedimiento que comprende la polimerización de monómeros de propileno, o de monómeros de propileno y uno o más tipos de comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas Ziegler-Natta de alto rendimiento, en el que dicho catalizador comprende un componente en forma de partículas con un intervalo de tamaños predeterminado, obtenido en un procedimiento que comprende:

a) preparar una solución de un complejo de un metal del grupo 2 y un dador de electrones, haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho dador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción de líquido orgánico,

b) hacer reaccionar dicho complejo en solución con un compuesto de un metal de transición, a fin de obtener una emulsión cuya fase dispersa contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 de dicho complejo,

c) mantener las partículas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio comprendido entre 5 μm y 200 μm mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsión, y

d) solidificar dichas partículas y recuperarlas, opcionalmente lavándolas, a fin de obtener dicho componente de catalizador.

Un metal de transición se define como un metal de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un actínido o un lantánido.

La preparación de dichos componentes de catalizador se describe en los documentos WO 03/000754 y WO 03/000757. El contenido de estos documentos se incluye en la presente memoria como referencia. En particular, se hace referencia a los ejemplos expuestos en cada uno de estos documentos, donde se describe con detalle la preparación de dichos componentes de catalizador. Las partículas de catalizador preparadas de acuerdo con estos documentos tienen una excelente morfología y una distribución de tamaños de partículas satisfactoria y uniforme, y, debido al efecto de réplica, las partículas poliméricas que se obtienen mediante la utilización de estos catalizadores también presentan muy buenas propiedades morfológicas.

Preferentemente, el catalizador final utilizado en el procedimiento, según la presente invención, es un catalizador no fijado sobre un soporte externo.

Con el procedimiento descrito, se puede obtener un polipropileno particularmente adecuado para aplicaciones de películas y fibras. Esto es consecuencia del hecho de que el producto obtenido tiene un equilibrio óptimo entre la rigidez y el contenido de XS, es decir, una menor rigidez y, al mismo tiempo, un valor de XS bajo para los productos homopoliméricos y copoliméricos.

Se cree que esta excelente combinación y equilibrio de propiedades se debe a una distribución uniforme de los estereodefectos/comonómeros en las cadenas poliméricas finales de propileno. Se sabe que la polimerización de propileno utilizando catalizadores convencionales fijados de Ziegler-Natta de alto rendimiento, según la técnica anterior, da lugar a productos altamente isotácticos. Sin embargo, para las aplicaciones de películas y fibras resulta deseable una isotacticidad menor.

En los polímeros finales obtenidos según la presente invención, la distribución de longitudes de las secuencias isotácticas determina el espesor laminar, que, a su vez, determina la temperatura de fusión, la cristalinidad y la rigidez del polímero. Unas secuencias más cortas dan lugar a láminas más delgadas, lo que a su vez comporta menores puntos de fusión. La distribución uniforme resultante de las secuencias isotácticas cortas en los productos obtenidos por el procedimiento, según la presente invención, mejora la capacidad de estiramiento del polímero en estado sólido, da lugar a un equilibrio optimizado entre una baja cantidad de sustancias solubles en xileno, así como una rigidez baja, y una buena capacidad de procesamiento para los tipos de película y fibra. La relación entre la estructura de las cadenas poliméricas y las propiedades del polímero se confirma y se describe con más detalle en la siguiente sección experimental.

La importancia de la distribución de los estereodefectos/comonómeros y el papel de la microestructura de cadena en los polipropilenos se analiza, por ejemplo, en los artículos de N. Fujiyama y otros, "Crystallization and Melting Characteristics of Metallocene Isotactic Polypropylenes", Journal of Applied Polymer Science, volumen 85, p. 1.851 a 1.857 (2002), R. G. Alamo y otros, "Crystallization Rates of Matched Fractions of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta and Metallocene Isotactic Poly(propylene)s, Part 1", Macromolecules 2003, 36, p. 1.559 a 1.571, y J. C. Randall, "Crystallization Rates of Matched Fractions of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta and Metallocene Isotactic Poly(propylene)s. Part 2", Macromolecules 2003, 36, p. 1.572 a 1.584.

Además, la distribución de pesos moleculares del homopolímero o copolímero de propileno que se utiliza en el procedimiento, según la presente invención, es preferentemente mayor de 3,5, más preferentemente mayor de 4,0, aún más preferentemente mayor de 4,5, aún más preferentemente mayor de 5,0 y de la forma más preferente mayor de 6,0.

En el procedimiento que incluye la utilización del componente de catalizador de Ziegler-Natta determinado, tal como se ha descrito anteriormente, se pueden obtener homopolímeros o copolímeros de propileno que incluyen uno o más tipos de comonómeros.

Preferentemente, si se prepara un copolímero de propileno, el comonómero o comonómeros se selecciona o seleccionan dentro del grupo de las alfa-olefinas, más preferentemente dentro del grupo de las alfa-olefinas C_2-C_8 , y aún más preferentemente dentro del grupo de las alfa-olefinas C_2-C_4 . Resulta particularmente preferente que el comonómero sea etileno.

Más preferentemente, el procedimiento descrito de polimerización de propileno se lleva a cabo en un procedimiento de una etapa o varias etapas, que puede comprender una serie de reactores de polimerización de cualquier tipo adecuado que dé lugar a un homopolímero o copolímero de propileno. La polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento, preferentemente no fijado, descrito anteriormente, y opcionalmente hidrógeno u otro regulador de la masa molar. De este modo, el procedimiento puede comprender, por lo menos, un reactor de suspensión o de fase gaseosa, o una combinación de los mismos. Preferentemente, los

reactores de suspensión se seleccionan entre los reactores de tanque agitado de bucle o continuos, y de la forma más preferente el reactor de suspensión es un reactor de bucle de polimerización en masa.

5 En una realización preferente, el sistema de reactores comprende, por lo menos, un reactor de bucle y, por lo menos, un reactor de fase gaseosa. Sin embargo, habitualmente es posible utilizar diversos reactores de cada tipo en cualquier orden.

10 Típicamente, la temperatura de polimerización está comprendida entre 50°C y 110°C, más preferentemente entre 60°C y 90°C, y aún más preferentemente entre 60°C y 80°C.

15 La presión en los reactores de suspensión está comprendida, preferentemente, entre 20 bar y 100 bar, más preferentemente entre 30 bar y 60 bar, y en los reactores de fase gaseosa es menor de 40 bar, más preferentemente está comprendida entre 10 y 40 bar.

20 En otra realización preferente del procedimiento, en el proceso de producción del componente de catalizador se añade un agente minimizador de la turbulencia a la mezcla de reacción antes de solidificar las partículas de la fase dispersa. Esta opción preferente se describe en el documento WO 03/000754, al que se hace referencia.

25 Además, en otra realización del procedimiento, en la preparación del componente de catalizador se añade un compuesto de alquilaluminio, preferentemente de fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$, donde R representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, y más preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, X representa halógeno y n representa 0, 1, 2 o 3, y se pone en contacto con las gotas de la fase dispersa de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador.

30 En esta realización, resulta preferente, además, que el compuesto de alquilaluminio se añada, en forma pura o en forma de solución, desde poco antes del inicio de la formación de la emulsión hasta su adición al líquido de lavado, por ejemplo tolueno, en una cantidad tal que el contenido final de Al de las partículas esté comprendido entre 0,05% y 1%, preferentemente entre 0,1% y 0,8%, y de la forma más preferente entre 0,2% y 0,7% en peso de las partículas finales de catalizador. El contenido de Al más preferente puede variar en función del tipo de compuesto de Al y de la etapa de adición. Por ejemplo, en algunos casos, la cantidad más preferente puede ser de entre 0,1% y 0,4% en peso.

35 Además, se utilizan preferentemente compuestos de tri-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$)aluminio, siendo el más preferente el trietilaluminio.

40 Más preferentemente para todas las realizaciones del procedimiento descrito, el metal de transición del componente de catalizador es un metal del grupo 4, preferentemente el titanio. En otra realización de la presente invención, el compuesto de metal de transición también puede seleccionarse entre los metales del grupo 5, los metales del grupo 6, el Cu, el Fe, el Co, el Ni y/o el Pd.

45 Preferentemente, el complejo de un metal del grupo 2 que se utiliza en el procedimiento es un haluro, de la forma más preferente un cloruro.

Más preferentemente, dicho metal del grupo 2 es el magnesio.

Otras realizaciones preferentes del procedimiento de preparación del componente de catalizador, como parte del procedimiento de la presente invención, incluyen todas las formas de realización preferentes descritas en los documentos WO 03/000754 y WO 03/000757.

50 A continuación se describen realizaciones particularmente preferentes del procedimiento de preparación del componente de catalizador, como parte del procedimiento descrito para la preparación de un homopolímero o copolímero de propileno.

55 Una realización preferente del procedimiento para la preparación de catalizadores que se utilizan en el procedimiento comprende: preparar una solución de complejo de magnesio haciendo reaccionar un compuesto de alcoximagnesio y un dador de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido de compuesto aromático $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, que comprende un hidrocarburo aromático $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o una mezcla de un hidrocarburo aromático $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ y un hidrocarburo alifático $\text{C}_5\text{-C}_9$; hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de, por lo menos, un metal del grupo 4 tetravalente, a una temperatura mayor de 10°C y menor de 60°C, a fin de obtener una emulsión de una fase dispersa oleosa más densa, insoluble en TiCl_4 /tolueno, que presenta una relación molar de metal del grupo 4/Mg comprendida entre 0,1 y 10 en una fase dispersa oleosa con una relación molar de metal del grupo 4/Mg comprendida entre 10 y 100; mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro del intervalo de tamaños comprendido entre 5 μm y 200 μm mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsión, a la vez que se calienta la emulsión a fin de solidificar dichas gotitas y se añade un agente minimizador de la turbulencia a la mezcla de reacción antes de solidificar dichas gotitas de la fase dispersa, siendo dicho agente minimizador de la turbulencia

inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción; y recuperar el componente de catalizador de polimerización de olefinas.

El agente minimizador de la turbulencia (TMA), o mezclas de los mismos, son preferentemente polímeros con cadenas principales de carbono alifáticas lineales, que pueden estar ramificadas con cadenas laterales cortas únicamente a fin de dar lugar a condiciones de flujo uniforme durante la agitación. Particularmente, dicho TMA se selecciona preferentemente entre polímeros de α -olefina con un peso molecular M alto (medido por cromatografía de permeación sobre gel), comprendido entre aproximadamente 1×10^6 y 40×10^6 , o mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes los polímeros de monómeros α -olefínicos con entre 6 y 20 átomos de carbono, y más preferentemente el poliocteno, el polinoneno, el polideceno, el poliundeceno o el dodeceno, o mezclas de los mismos, con un peso molecular y una estructura general de cadena principal tal como se han definido anteriormente, y de la forma más preferente el TMA es el polideceno.

El compuesto dador de electrones que debe reaccionar con el compuesto de metal del grupo 2 es, preferentemente, un monoéster o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, siendo este último capaz de formar un complejo estructurado de tipo quelato. Se trata de un cloruro de ácido carboxílico aromático o dicloruro de diácido aromático que reacciona con un alcohol o diol C_2 - C_{16} , y preferentemente es el ftalato de dioctilo.

La reacción para la preparación del complejo de metal del grupo 2 se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura comprendida entre 20°C y 80°C y, si el metal del grupo 2 es el magnesio, la preparación del complejo de magnesio se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 70°C.

Preferentemente, el dador de electrones es un éster de ácido carboxílico aromático, siendo particularmente preferente el ftalato de dioctilo. El dador puede formarse convenientemente in situ por reacción de un precursor del cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcohol y/o diol C_2 - C_{16} . El medio de reacción líquido comprende preferentemente tolueno.

El estabilizador de emulsión es preferentemente un tensioactivo, siendo la clase más preferente de tensioactivos la basada en los polímeros acrílicos.

El componente de catalizador obtenido finalmente se encuentra, deseablemente, en forma de partículas con un intervalo de tamaño promedio comprendido entre 5 μm y 200 μm , preferentemente entre 10 μm y 100 μm , más preferentemente entre 20 μm y 50 μm .

El catalizador que se utiliza en el procedimiento comprende un componente de catalizador preparado tal como se ha descrito anteriormente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y dadores externos, y se utiliza para la polimerización de propileno, opcionalmente con otros monómeros, tales como olefinas C_2 a C_{10} .

Preferentemente, el compuesto de alcoximagnesio se selecciona dentro del grupo que comprende dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio, seleccionado dentro del grupo que comprende dialquilmagnesios, alcóxidos de alquilmagnesio, haluros de alquilmagnesio y dihaluros de magnesio. También se puede seleccionar dentro del grupo que comprende dialquioximagnesios, diariloximagnesios, haluros de alquioximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio.

El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio, tal como el dicloruro de magnesio, o un dialquilmagnesio de fórmula R_2Mg , en el que cada uno de los dos grupos R es un alquilo C_1 - C_{20} similar o diferente, preferentemente un alquilo C_4 - C_{10} similar o diferente. Los alquilmagnesios típicos son el etilbutilmagnesio, el dibutilmagnesio, el dipropilmagnesio, el propilbutilmagnesio, el dipentilmagnesio, el butilpentilmagnesio, el butiloctilmagnesio y el dioctilmagnesio. De la forma más preferente, uno de los grupos R de la fórmula R_2Mg es un grupo butilo, y el otro es un grupo octilo, es decir, el compuesto de dialquilmagnesio es el butiloctilmagnesio.

Los compuestos de alquilalcoximagnesio $RMgOR$ típicos, si se utilizan, son el butóxido de etilo, el pentóxido de butilmagnesio, el butóxido de octilmagnesio y el octóxido de octilmagnesio.

El dialquilmagnesio, el alcóxido de alquilmagnesio o el dihaluro de magnesio pueden reaccionar con un alcohol polihídrico $R'(OH)_m$, o con una mezcla de los mismos con un alcohol monohídrico $R'OH$.

Los alcoholes polihídricos C_2 a C_6 típicos pueden ser de cadena lineal o ramificada, y entre los mismos se incluyen el etilenglicol, el propilenglicol, el trimetilenglicol, el 1,2-butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 2,3-butilenglicol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol, el pinacol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, y trioles tales como el glicerol, el metilolpropano y el pentaeritritol. El alcohol polihídrico se puede seleccionar en función de la actividad y la morfología que da el componente de catalizador.

El medio de reacción aromático también puede contener un alcohol monohídrico, que puede ser de cadena lineal o ramificada. Son alcoholes monovalentes C_1 a C_{20} típicos el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol, el sec-butanol, el terc-butanol, el alcohol n-amílico, el alcohol isoamílico, el alcohol sec-amílico, el alcohol terc-amílico, el dietilcarbinol, el alcohol amílico, el alcohol sec-isoamílico o el terc-butilcarbinol.

5 Son alcoholes monohídricos C_6 - C_{10} típicos el hexanol, el 2-etil-1-butanol, el 4-metil-2-pentanol, el 1-heptanol, el 2-heptanol, el 4-heptanol, el 2,4-dimetil-3-pentanol, el 1-octanol, el 2-octanol, el 2-etil-1-hexanol, el 1-nonanol, el 5-nonanol, el diisobutilcarbinol, el 1-decanol y el 2,7-dimetil-2-octanol. Son alcoholes monohídricos $> C_{10}$ típicos el n-1-undecanol, el n-1-dodecanol, el n-1-tridecanol, el n-1-tetradecanol, el n-1-pentadecanol, el 1-hexadecanol, el n-1-heptadecanol y el n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen

10 como venenos del catalizador.

Los alcoholes monohídricos preferentes son los de fórmula $R'OH$, donde R' es un grupo alquilo C_2 - C_{16} , de la forma más preferente un grupo alquilo C_4 - C_{12} , particularmente el 2-etil-1-hexanol.

15 Preferentemente, esencialmente todo el éster de ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferentemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferentemente un dihaluro de ácido α,β -dicarboxílico insaturado, de la forma más preferente el dicloruro de ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

20 El sistema catalizador para la polimerización de propileno contiene el catalizador, dadores externos y el cocatalizador. Como dadores externos se utilizan preferentemente dadores a base de silano, y como cocatalizadores se utilizan preferentemente compuestos de alquilaluminio.

En los catalizadores de Ziegler-Natta, los alquilaluminios se utilizan como cocatalizadores, es decir, para activar el catalizador. Durante la activación de los catalizadores de polipropileno, el alquilaluminio no sólo reduce y alquila el metal activo, sino que también influye en la composición del dador. Es bien conocido el hecho de que los alquilaluminios pueden eliminar ésteres de ácidos carboxílicos, que se utilizan típicamente como dadores internos. Al mismo tiempo, los dadores externos se fijan sobre el catalizador. Típicamente, se utilizan el trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y silanos como dadores externos, tal como se describe, por ejemplo, en los artículos Sacci, M.C.; Forlini, F.; Tritto I. y Locatelli P., *Macromolecules*, 1996, 29, 3.341-3.345, y Sacci, M.C.; Tritto, I.; Shan, C. y Mendichi, R., *Macromolecules*, 1991, 24, 6.823-6.826.

25

30

Sin embargo, en los catalizadores que se utilizan en la presente invención, el dador interno, el di-(2-etilhexilftalato) (DOP), puede extraerse significativamente del catalizador. El nivel de extracción depende de la concentración de alquilaluminio. Cuanto mayor es la concentración, más se puede extraer el dador interno. Además, la adición del dador externo junto con el alquilaluminio mejora el intercambio de dadores. Cuanto mayor es el tiempo de reacción, más dador externo se fija sobre el catalizador.

35

También se ha descubierto que el área superficial del catalizador (medida por el método BET) es muy inferior a 20 m^2/g , preferentemente menor de 10 m^2/g y de la forma más preferente menor de 5 m^2/g . El área superficial no varía tras el tratamiento con alquilaluminio y dadores externos, sino que permanece por debajo de 20 m^2/g , preferentemente por debajo de 10 m^2/g y de la forma más preferente por debajo de 5 m^2/g .

40

Además, los productos de homopolímero y copolímero de propileno obtenidos por el procedimiento descrito anteriormente tienen un contenido menor de sustancias solubles en xileno (XS) que los productos obtenidos utilizando catalizadores convencionales. Esto se debe a una distribución más uniforme del comonómero, preferentemente etileno, en el producto, en el que el comonómero, preferentemente etileno, no está tan concentrado en cadenas poliméricas cortas.

45

Por consiguiente, la presente invención da a conocer además, en una primera realización, un copolímero de polipropileno con una cantidad de sustancias solubles en xileno XS, expresada en % en peso, que cumple la relación (1):

50

$$XS \leq 0,33 Et^2 + 0,33 Et + 1 \quad (1)$$

55 donde Et indica la cantidad de etileno en el polímero en % en peso y Et está comprendido dentro del intervalo $1 \leq Et \leq 3,5$.

Preferentemente, el copolímero de propileno adecuado para la preparación de productos de películas y fibras producidos por el procedimiento descrito anteriormente tiene una rigidez, expresada como módulo de flexión (FM), claramente inferior a la rigidez de un producto polimérico obtenido con un catalizador de Ziegler-Natta convencional de alto rendimiento. La diferencia de FM es aproximadamente la misma, independientemente del contenido de etileno del polímero, siendo por lo menos de 100 MPa y llegando a los 200 MPa. El FM disminuye casi linealmente con la cantidad de etileno del polímero.

60

65

Por consiguiente, la presente invención da a conocer, en una segunda realización, otro copolímero de polipropileno con un módulo de flexión FM, expresado en MPa, que cumple la relación (2):

$$FM \leq 1.700 - 225 Et \quad (2)$$

donde Et indica la cantidad de etileno en el polímero en % en peso y Et está comprendido dentro del intervalo $1 \leq Et \leq 3,5$.

Preferentemente, el polipropileno, según la presente invención, combina las características de la primera y la segunda realizaciones descritas anteriormente.

Además, preferentemente, la distribución de pesos moleculares del copolímero de propileno, según la presente invención, es mayor de 3,5, más preferentemente mayor de 4,0, aún más preferentemente mayor de 4,5, aún más preferentemente mayor de 5,0 y de la forma más preferente mayor de 6,0.

Además, el punto de fusión (MP) del polímero, según la presente invención, es ligeramente menor que el de un polímero producido con un catalizador de Ziegler-Natta convencional de alto rendimiento. Esto se debe a la presencia de secuencias más cortas en el producto obtenido, que dan lugar a láminas más delgadas que, a su vez, dan lugar a un punto de fusión más bajo.

Por consiguiente, más preferentemente, el copolímero de propileno adecuado para la preparación de películas y fibras tiene un punto de fusión de 165°C o menor.

En los copolímeros de propileno, el punto de fusión también es siempre, preferentemente, de 165°C o menor. El valor más preferente puede ser aún menor, dependiendo del contenido de comonomero. Por ejemplo, para un polipropileno con un contenido de etileno de aproximadamente 3,5% en peso, el punto de fusión está comprendido preferentemente entre 140°C y 145°C, es decir, cuanto mayor es la cantidad de comonomero, menores son los valores más preferentes para el punto de fusión.

Preferentemente, el copolímero de etileno y propileno, según la presente invención, se produce en un procedimiento en el que se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento, que comprende un componente tal como se ha descrito anteriormente.

Además, la presente invención se refiere a la utilización de una composición polimérica que comprende un copolímero de propileno para la preparación de una película o fibra de polímero, en el que el copolímero de propileno se ha obtenido en un procedimiento que comprende la polimerización de monómeros de propileno, o de monómeros de propileno y uno o más tipos de comonomeros, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas Ziegler-Natta de alto rendimiento, en el que dicho catalizador comprende un componente tal como se ha descrito anteriormente.

A continuación se ilustra adicionalmente la presente invención mediante ejemplos y haciendo referencia a las figuras.

La figura 1 muestra la fracción de polímero fundido en función de la longitud de secuencia de las unidades de propileno para los polímeros producidos según el ejemplo de referencia 1 y el ejemplo comparativo 1.

La figura 2 muestra la fracción de polímero fundido en función de la longitud de secuencia de las unidades de propileno para los polímeros producidos según el ejemplo de referencia 2 y el ejemplo comparativo 2.

La figura 3 muestra la fracción de polímero fundido en función de la longitud de secuencia de las unidades de propileno para los polímeros producidos según el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 5.

La figura 4 muestra el contenido de sustancias solubles en xileno en función del contenido de etileno para los ejemplos 3 y 4, el ejemplo de referencia 2 y los ejemplos comparativos 2, 4 y 5.

La figura 5 muestra el punto de fusión en función del contenido de etileno para los ejemplos 3 y 4, el ejemplo de referencia 2 y los ejemplos comparativos 2, 4 y 5.

La figura 6 muestra el módulo de flexión en función del contenido de etileno para los ejemplos 3 y 4, el ejemplo de referencia 2 y los ejemplos comparativos 2, 4 y 5.

Parte experimental

1. Método SIST

El método SIST (Stepwise Isothermal Segregation Technique) fracciona el material según la regularidad de la

cadena (la longitud media de las secuencias isotácticas de PP entre los defectos). La cristalización isotérmica a una temperatura determinada permite la cristalización de láminas con un tamaño lo suficientemente grande como para ser estables a dicha temperatura. De este modo, mediante la cristalización isotérmica a temperaturas decrecientes es posible fraccionar el polímero en términos de tamaño de las láminas. A la temperatura de cristalización más elevada, únicamente las cadenas poliméricas más regulares son capaces de cristalizar. A medida que disminuye la temperatura, disminuye también la longitud crítica.

La distribución de los defectos, a su vez, influye en la longitud media de las secuencias cristalizables (totalmente isotácticas).

La cristalización isotérmica para el análisis SIST se llevó a cabo en un equipo de DSC Mettler TA820, en muestras de $3 \pm 0,5$ mg, a temperaturas decrecientes entre 145°C y 105°C. Las muestras se fundieron a 225°C durante 5 min, a continuación se enfriaron a razón de 80°C/min hasta 145°C durante 2 horas, y a continuación se enfriaron a la siguiente temperatura de cristalización. Cada una de las 5 rampas de temperatura duró 2 horas y cada etapa fue de 10°C. Tras la última etapa, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

La curva de fusión del material cristalizado de este modo se puede utilizar para calcular la distribución de espesores de lámina según la ecuación de Thomas-Gibbs:

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right)$$

donde $T_0 = 457$ K, $\Delta H_0 = 184 \times 10^6$ J/m³, $\sigma = 0,049,6$ J/m² y L es el espesor de lámina.

Las distribuciones de longitudes de secuencia isotácticas promedio se calcularon a partir del espesor de lámina utilizando una longitud de fibra de 6,5 Å para 31 hélices.

Cuanto menor es el pico medido por SIST a la temperatura más elevada, mayor número de defectos hay en el polímero. Para obtener una visión cuantitativa de la distribución de longitudes de secuencia del polímero, la curva de fusión se subdividió en zonas con un intervalo de temperatura de 10 grados y se convirtió en distribuciones de longitudes de secuencia.

2. Determinación del contenido de XS

Para determinar la fracción de sustancias solubles en xileno, se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30 ± 2 min, la solución se deja enfriar durante 15 min a temperatura ambiente y se deja reposar durante 30 min a $25 \pm 0,5$ °C. La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta que se alcanza el peso constante. La fracción de sustancias solubles en xileno se calcula mediante la siguiente ecuación:

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

en la que

m_0 = cantidad inicial de polímero (g),

m_1 = peso de residuo (g),

v_0 = volumen inicial (ml),

v_1 = volumen de muestra analizada (ml).

3. Medición de la MFR

La MFR₂ de los polímeros se midió en g/10 min, según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

4. Módulo de flexión

El módulo de flexión (FM) se determinó según la norma ISO 178.

5. Propiedades térmicas

5 La temperatura de fusión T_m , la temperatura de cristalización T_{cr} y el grado de cristalinidad se midieron con el equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Las curvas de cristalización y de fusión se obtuvieron durante barridos de enfriamiento y calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C y 225°C . Las temperaturas de fusión y cristalización se determinaron en los picos de las endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g.

6. Método FTIR

15 La isotacticidad se determina a partir del pico de adsorción a $\sim 998\text{ cm}^{-1}$ utilizando como referencia interna el pico a $\sim 973\text{ cm}^{-1}$. La calibración se lleva a cabo con muestras medidas de espectroscopía de RMN ^{13}C .

7. Distribución de pesos moleculares

20 La distribución de pesos moleculares se midió por cromatografía de permeación sobre gel (GPC).

Ejemplos:

HomoPP

25 **Ejemplo de referencia 1:** Todas las materias primas estaban esencialmente desprovistas de agua y aire, y todas las adiciones de material al reactor y las diferentes etapas se llevaron a cabo en condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en el propileno era de menos de 55 ppm.

30 La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 5 litros que se calentó, se aspiró al vacío y se purgó con nitrógeno antes de su utilización. Se mezclaron 381 μl de TEA (trietilaluminio de Witco, utilizado tal como se recibió), 64 μl de dador D (diciclopentildimetoxisilano de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno) y se dejaron reaccionar durante 5 minutos.

35 La mitad de la mezcla se introdujo en el reactor y la otra mitad se mezcló con 18,8 mg de catalizador de Ziegler-Natta (catalizador ZN) altamente activo y estereoespecífico. El catalizador ZN se preparó según el ejemplo 7 del documento WO 03/000754:

40 a) Preparación del complejo de Mg soluble: En un reactor de acero de 150 l se introdujeron 19,4 kg de 2-etilhexanol a 20°C . A continuación se añadieron lentamente 56,0 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG A ($[\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}]$) al alcohol bien agitado. A continuación, la temperatura de la mezcla se aumentó hasta 60°C y los reactivos se dejaron reaccionar durante 30 min a dicha temperatura. Tras la adición de 5,5 kg de 1,2-dicloruro de ftaloilo, la mezcla de reacción se agitó a 60°C durante 30 min más a fin de asegurar la reacción completa. Luego se añadieron 13,8 kg de 1-clorobutano a 60°C y se prosiguió la agitación a esta temperatura durante 30 min. Tras enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo una solución de color amarillo.

45 b) Preparación del componente de catalizador: Se introdujeron 100 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 1 l equipado con un agitador mecánico. La velocidad de mezclado se ajustó a 110 rpm. Tras la adición de 50,0 ml de n-heptano, se añadieron 180,0 ml del complejo de Mg a la mezcla de reacción bien agitada a 25°C durante 10 min. Tras la adición, se formó una emulsión de color rojo oscuro. Tras la adición del complejo de Mg, se añadieron 5 ml de solución de tolueno, que contenía 15 mg de polideceno. A continuación, se añadieron 10 ml de Viscoplex 1-254. 10 min después de la adición, la temperatura del reactor se elevó a 90°C y se prosiguió la agitación a esta temperatura durante 30 min. Tras la sedimentación y la filtración, el sólido se lavó con 200 ml de tolueno a 90°C durante 35 min. A continuación se prosiguieron los lavados con dos volúmenes de 150 ml de heptano cronometrados a razón de 10 min. A continuación, el catalizador se extrajo del reactor a un recipiente de secado separado en forma de suspensión con 100 ml de heptano. Finalmente, el catalizador sólido se secó a 60°C purgando nitrógeno a través del lecho de catalizador.

60 El catalizador tenía un contenido de Ti de 2,84% en peso. Tras aproximadamente 10 minutos, la mezcla catalizador ZN/TEA/dador D/pentano se introdujo en el reactor. La razón molar Al/Ti era de 250 y la razón molar Al/Do era de 10.

65 Se introdujeron 300 mmol de hidrógeno y 1.400 g de propileno en el reactor. La temperatura se aumentó desde la temperatura ambiente hasta 80°C durante 20 minutos. Tras 60 minutos a 80°C , la reacción se detuvo extrayendo el propileno sin reaccionar. Por último, el polímero en polvo se extrajo del reactor, se analizó y se sometió a ensayo. La MFR₂ del producto fue de 23. En la tabla 1 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo comparativo 1: Este ejemplo comparativo se llevó a cabo igual que el ejemplo de referencia 1, excepto que el catalizador fue un catalizador típico para la obtención de productos de polipropileno de rigidez elevada. Dicho catalizador se preparó según la patente finlandesa nº 88047. El catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta transesterificado, con un contenido de Ti del 2,1% en peso y fijado sobre MgCl_2 cristalizado en aerosol. La MFR_2 del producto fue de 18. En la tabla 1 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo de referencia 2: Este ejemplo se llevó a cabo con el mismo procedimiento que en el ejemplo de referencia 1, excepto porque, durante la preparación del catalizador tras la adición de Viscoplex 1-254, se añadió una solución de trietilaluminio en tolueno.

Preparación del complejo de Mg soluble

Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo, con agitación, 55,8 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG A a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo a una temperatura menor de 20°C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60°C y se mantuvo en este valor durante 30 minutos con agitación, tras lo cual la reacción se había completado. A continuación se añadieron 5,5 kg de 1,2-dicloruro de ftaloilo y se prosiguió la agitación de la mezcla de reacción a 60°C durante 30 minutos más. Tras enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo una solución de color amarillo.

Preparación del componente de catalizador:

Se introdujeron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. La velocidad de mezclado se ajustó a 170 rpm. Tras la adición de 10,0 ml de n-heptano, 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254, se añadieron 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada durante un período de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo a una temperatura inferior a 30°C.

A continuación, se añadieron 2,0 ml de una solución en tolueno del compuesto de aluminio (compuesto de Al y cantidad de la tabla 1) a la mezcla de reacción a temperatura ambiente y la agitación se mantuvo a dicha temperatura durante 15 minutos más.

A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó lentamente a 90°C durante un período de 20 minutos y se mantuvo en dicho valor durante 30 minutos con agitación. Tras la sedimentación y sifonación, los sólidos se sometieron a un lavado con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Por último, los sólidos se secaron a 60°C mediante purga de nitrógeno y se obtuvo un polvo amarillo sensible al aire.

El contenido de Ti en este catalizador fue del 3,7% en peso. La MFR_2 del producto fue de 8. En la tabla 1 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo comparativo 2: El ejemplo comparativo se llevó a cabo igual que el ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó una cantidad menor de hidrógeno. La MFR_2 del producto fue de 5. En la tabla 1 se indican los detalles y resultados.

En la tabla 1 puede observarse que el procedimiento, según la presente invención, da lugar aproximadamente al mismo XS que el procedimiento comparativo. Sin embargo, la isotacticidad es mucho menor y las propiedades térmicas son ligeramente menores en el producto obtenido por el procedimiento, según la presente invención, en comparación con el producto obtenido por el procedimiento comparativo. En el producto preparado por el procedimiento, según la presente invención, esto se pone de manifiesto en la menor rigidez.

Se cree que una razón de estos resultados es que el catalizador que se utiliza en el procedimiento, según la presente invención, da longitudes de secuencia isotáctica más cortas, es decir, láminas más delgadas, que el catalizador comparativo. Esto se ve claramente en la tabla 2 y en las figuras 1 y 2, donde se indican las longitudes de secuencia de los productos. Por consiguiente, el catalizador que se utiliza en el procedimiento, según la presente invención, da una fracción más pequeña de láminas muy gruesas.

PP aleatorio

Ejemplo 3: Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo de referencia 2, excepto que se añadió continuamente etileno durante la polimerización. El contenido de etileno en el polímero final fue del 1,2% en peso. En la tabla 3 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo 4: Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo 3, excepto que se añadió continuamente más etileno durante la polimerización. El contenido de etileno en el polímero final fue del 3,1% en peso. En la tabla 3 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo comparativo 3: Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo comparativo 1, excepto que se añadió continuamente etileno durante la polimerización. El contenido de etileno en el polímero final fue del 0,6% en peso. En la tabla 3 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo comparativo 4: Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo comparativo 3, excepto que se añadió continuamente más etileno durante la polimerización. El contenido de etileno en el polímero final fue del 1,5% en peso. En la tabla 3 se indican los detalles y resultados.

Ejemplo comparativo 5: Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo comparativo 4, excepto que se añadió continuamente más etileno durante la polimerización. El contenido de etileno en el polímero final fue del 2,9% en peso. En la tabla 3 se indican los detalles y resultados.

La diferencia entre los productos obtenidos en el procedimiento según la presente invención (ejemplos 3 y 4) y los obtenidos en los procedimientos comparativos (ejemplos comparativos 2, 3, 4 y 5) puede observarse mejor en las figuras de resumen 4, 5 y 6.

En la figura 4, se observa que el catalizador, según la presente invención, da lugar a un XS menor que el catalizador comparativo. Esto es debido a la distribución más uniforme del etileno. El etileno no está tan concentrado en cadenas poliméricas cortas.

En la figura 5, puede observarse que el punto de fusión del PP aleatorio obtenido con el catalizador, según la presente invención, es menor que el que se obtiene con el catalizador comparativo. Esto se debe a la presencia de secuencias más cortas, que dan lugar a láminas más delgadas que, a su vez, dan lugar a un punto de fusión más bajo.

Por último, en la figura 6, puede observarse que la longitud de secuencia corta del catalizador, según la presente invención, gracias a un menor espesor de las láminas, da lugar a una rigidez entre 100 MPa y 200 MPa menor.

Tabla 1: Dador D, Al/Do 10 mol/lmol, Al/Ti 250 mol/lmol, 80°C

		Ejemplo de referencia 1	Ej. comp. 1	Ejemplo de referencia 2	Ej. comp. 2
Tiempo	min	60	60	60	30
Hidrógeno	mmol	300	480	240	200
Rendimiento	g	524	700	644	426
Actividad	kg PP/g cat h	27,9	44	51,5	~40
MFR	g/10 min	23	18	8	5
XS	% en peso	1,3	1	1	1
Isotacticidad	por %	99,4	101,5	98,6	100,4
FTIR					
T _m	°C	163,3	164,5	164,5	165,8
Cristalinidad	%	53	54	52	52
T _{cr}	°C	118	120,8	118,1	120,6
Módulo de flexión	MPa	1.640	1.740	1.630	

Tabla 2: Resultados de SIST

Longitud de secuencia de unidades propileno	Ejemplo de referencia 1	Ej. comp. 1	Ejemplo de referencia 2	Ej. comp. 2
	Fracción, %	Fracción, %	Fracción, %	Fracción, %
< 16			1,12	0,04
16 - 18	0,89	0,57	0,96	0,52
18 - 21	1,14	1,25	1,8	1,3
21 - 26	3,1	2,77	3,67	2,98
26 - 34	10,57	9,65	10,9	9,69
34 - 49	25,6	23,57	23,83	22,63
49 - 87	52,95	47,7	46,07	42,2
> 87	5,75	14,18	11,65	20,64

Tabla 3: Dador D, Al/Do 10 mol/lmol, Al/Ti 250 mol/lmol, 80°C, 1 hora en reactor en masa

		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Hidrógeno	Mmol	350	350	440	330	400
Rendimiento	G	544	556	535	591	624
Actividad	kg PP/g cat h	49	46	47	53	68
MFR	g/10 min	12,6	11,1	16,1	9,7	9
XS	% en peso	1,8	5	1,5	2,6	5,4
Etileno	% en peso	1,2	3,1	0,6	1,5	2,9
T _m	°C	153,3	142,5	161,2	154,6	147
Cristalinidad	%	47	39	50	46	40
T _{cr}	°C	114,7	104,8	117,7	111,2	106
Módulo de flexión	MPa	1.360	903	1.650	1.460	1.140

Tabla 4: Resultados de SIST

	Ejemplo 4	Ej. comp. 5
Longitud de secuencia Unidades de propileno	Fracción, %	Fracción, %
< 16	10,91	0,3
16 -18	7,75	5,22
18 - 21	13,22	10,72
21 - 26	28,14	26,28
26 - 34	29,45	32,68
34 - 49	10,53	24,4
49 - 87	0	0,4

- 5 Resulta evidente que el catalizador, según la presente invención, da lugar a secuencias más cortas que el catalizador comparativo al comparar los resultados de los análisis SIST. En la tabla 4 y la figura 3, se ve claramente que el catalizador, según la presente invención, da lugar a láminas más delgadas que el catalizador comparativo.

10 Análisis por RMN

Ejemplo 5

Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo de referencia 1, excepto que el dador C (ciclohexilmetildimetoxisilano) se utilizó como dador externo y porque la temperatura fue de 70°C. En la tabla 5 se indican los detalles y resultados, incluidos los análisis por RMN.

Ejemplo comparativo 6

Este ejemplo se llevó a cabo igual que el ejemplo comparativo 1, excepto que el dador C se utilizó como dador externo y porque la temperatura fue de 70°C. En la tabla 5 se indican los detalles y resultados, incluidos los análisis por RMN.

Para el experto en la materia, resulta obvio a partir de los resultados de RMN de la tabla 5 que los productos obtenidos por el procedimiento según la presente invención (ejemplo 5) tienen secuencias de isotacticidad más cortas que los productos obtenidos en los procedimientos comparativos (ejemplos 2 y 6). La diferencia se ve más claramente en la cantidad de péntadas mmrr y en la longitud de secuencia media calculada. Las péntadas mmrr describen estereodefectos individuales en la cadena polimérica, y éstos son mucho más frecuentes en los ejemplos que en los ejemplos comparativos.

30 Métodos de RMN

El espectroscopía de RMN de carbono 13 se llevó a cabo con un equipo de 400 MHz de Chemmagnetics, el espectrómetro de RMN CMX 400 Infinity, utilizando tubos de RMN de 5 mm. Se disolvieron 80 mg de polímero en una mezcla de 1,2,4-triclorobenceno/deuterobenceno al 90:10 en volumen. Se llevó a cabo un espectro de RMN de carbono 13 completamente desacoplado con NOE (desacoplamiento WALTZ) aplicando los siguientes parámetros:

Parámetro	Valor
Temperatura	130°C
Número de barridos	4.000-8.000
Ángulo de pulso	45 grados (3,5 µs)
Ancho de espectro	7.600 Hz
Retraso en la relajación	7,14 s
Número de puntos	16.384
Velocidad de giro	15 Hz

El espectro se procesó con ensanchamiento de línea de 2 Hz, llenado con ceros y corrección de línea de base.

Cálculo de los resultados

- 5 Para el análisis de las péntadas, la asignación se lleva a cabo según el artículo de T. Hayashi y otros (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, "Heptad configurational analysis of ^{13}C n.m.r. spectra in highly isotactic polypropylene", Polymer 29, 138-43, (1988)).
- 10 La región de metilo se somete a deconvolución debido a la superposición de señales. Este procedimiento da una mayor precisión que la integración normal.
- Precisión
- 15 Para la isotacticidad y la péntada mmmm se obtiene una precisión del $\pm 1\%$.
- La longitud de secuencia isotáctica media (unidades de propeno) se calculó a partir de:
- 20
$$\frac{\text{mmmm} + 3 \cdot 0,5 (\text{rmmm} + \text{mmmr}) + 2 \cdot (\text{rmmr}) + 0,5 (\text{rmrm} + \text{mrmr}) + 0,5 (\text{rmrr} + \text{rrmr})}{0,5 (\text{rmrm} + \text{mrmr}) + 0,5 (\text{rmrr} + \text{rrmr}) + \text{rmmr} + 0,5 (\text{rmmm} + \text{mmmr})}$$
- Las señales (rmrm + mrmr) y (rmrr + rrmr) se superponen. La superficie utilizada para las mismas se obtiene dividiendo el área (rmrm + rrmr) por 2.

Tabla 5: Al/Do 10 mol/lmol, Al/Ti 250 mol/lmol

		Ejemplo de referencia 2	Ej. comp. 2	Ejemplo 5	Ej. comp. 6
Tiempo	min	60	30	60	60
Dador	tipo	D	D	C	C
Temperatura	°C	80	80	70	70
Hidrógeno	mmol	240	200	70	70
Rendimiento	g	644	426	412	609
Actividad	g PP/g cat	51,5	~40	19,3	21,4
MFR	g/10 min	8	5	6,4	4,3
XS	% en peso	1	1	1,7	1,6
FTIR					
Isotacticidad	%	98,6	100,4	95,1	96,7
T _m	°C	164,5	165,8	163	164,7
Cristalinidad	%	52	52	35	36
T _{cr}	°C	118,1	120,6	119	119,6
RMN					
péntadas					
mmmm	%	97,18	98,35	94,59	95,95
mmmr	%	1,28	0,47	2,05	1,41
rmmr	%	0	0	0,13	0
Isotacticidad	%	98,46	98,82	96,76	97,36
	%				
mmrr	%	0,91	0,39	1,87	1,19
mmrm+rmrr	%	0,15	0,24	0,23	0,35
rmrm	%	0	0	0	0
atacticidad	%	1,07	0,63	2,1	1,54
	%				
rrrr	%	0,1	0,31	0,26	0,37
rrrm	%	0	0	0	0,22
mrrm	%	0,37	0,23	0,87	0,5
sindiotacticidad	%	0,47	0,54	1,13	1,09
Longitud de secuencia isotáctica media	unidades de propeno	182	337	92	132

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de polipropileno con un módulo de flexión FM determinado de acuerdo con la norma ISO 178 y expresado en MPa, que cumple la relación (2):

$$FM \leq 1.700 - 225 Et \quad (2)$$

y en el que la cantidad de sustancias solubles en xileno XS, expresada en % en peso, cumple la relación (1):

$$XS \leq 0,33 Et^2 + 0,33 Et + 1$$

donde Et indica la cantidad de etileno en el polímero en % en peso y Et está comprendido dentro del intervalo $1 \leq Et \leq 3,5$.

2. Copolímero de polipropileno, según la reivindicación 1, que puede obtenerse por un procedimiento que comprende la polimerización de monómeros de propileno, o de monómeros de propileno y uno o más tipos de comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas Ziegler-Natta de alto rendimiento, cuyo catalizador comprende un componente en forma de partículas con un intervalo de tamaños predeterminado, obtenido en un procedimiento que comprende:

a) preparar una solución de un complejo de un metal del grupo 2 y un dador de electrones, haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho dador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción de líquido orgánico,

b) hacer reaccionar dicho complejo en solución con un compuesto de un metal de transición, a fin de obtener una emulsión cuya fase dispersa contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 de dicho complejo,

c) mantener las partículas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio comprendido entre 5 μm y 200 μm mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsión, y

d) solidificar dichas partículas y recuperarlas, opcionalmente lavándolas, a fin de obtener dicho componente de catalizador.

3. Copolímero de polipropileno, según la reivindicación 2, en el que el copolímero de propileno tiene una distribución de pesos moleculares mayor de 3,5.

4. Procedimiento para la fabricación del copolímero de polipropileno, según la reivindicación 1, que comprende la polimerización de monómeros de propileno, o de monómeros de propileno y uno o más tipos de comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de Ziegler-Natta de alto rendimiento, en el que dicho catalizador comprende un componente en forma de partículas con un intervalo de tamaños predeterminado, obtenido en un procedimiento que comprende:

a) preparar una solución de un complejo de un metal del grupo 2 y un dador de electrones, haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho dador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción de líquido orgánico,

b) hacer reaccionar dicho complejo en solución con un compuesto de un metal de transición, a fin de obtener una emulsión cuya fase dispersa contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 de dicho complejo,

c) mantener las partículas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio comprendido entre 5 μm y 200 μm mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsión, y

d) solidificar dichas partículas y recuperarlas, opcionalmente lavándolas, a fin de obtener dicho componente de catalizador.

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que se añade un agente minimizador de la turbulencia a la mezcla de reacción antes de solidificar dichas partículas de la fase dispersa.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones 4 o 5, en el que se añade un compuesto de alquilaluminio, preferentemente de fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$, donde R representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado con entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, y más preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, X representa halógeno y n representa 0, 1, 2 o 3, y se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersa de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el metal de transición es un metal del grupo 4, preferentemente titanio.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el complejo de un metal del grupo 2 es un haluro.
- 5 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el dicho metal del grupo 2 es el magnesio.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el dador de electrones interno se extrae del catalizador mediante el tratamiento del catalizador con un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente, con un dador de electrones externo.
- 10 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el área superficial del catalizador permanece esencialmente inalterada tras el tratamiento con el alquilaluminio y el dador de electrones.
- 15 12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el área superficial del catalizador, medida por el método BET, es menor de 20 m²/g, más preferentemente menor de 10 m²/g y de la forma más preferente menor de 5 m²/g.
13. Utilización del copolímero de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para la preparación de una película o una fibra de polímero.
- 20 14. Película o fibra, que comprenden el copolímero de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

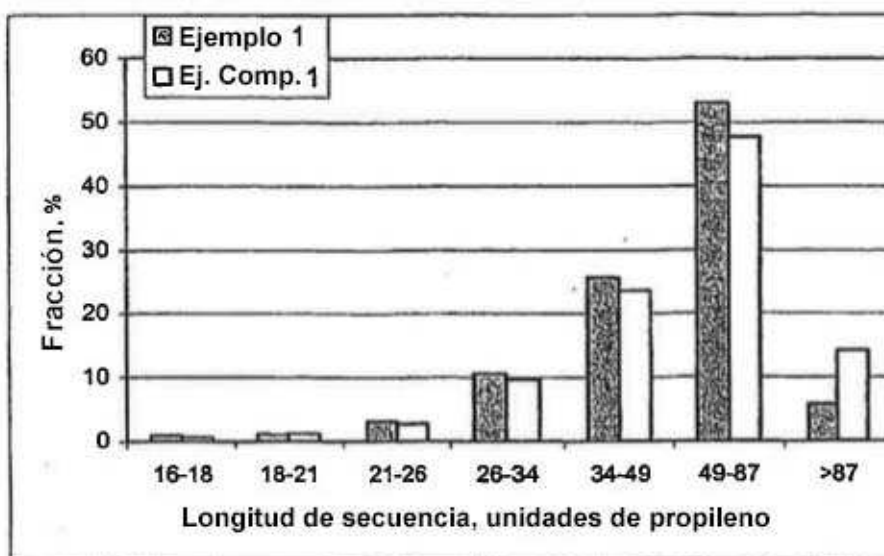


Figura 1

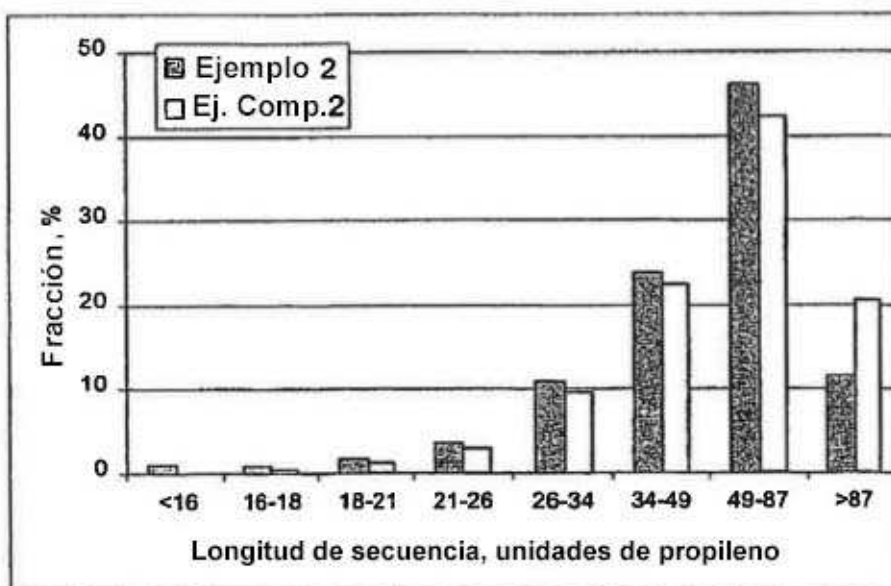


Figura 2

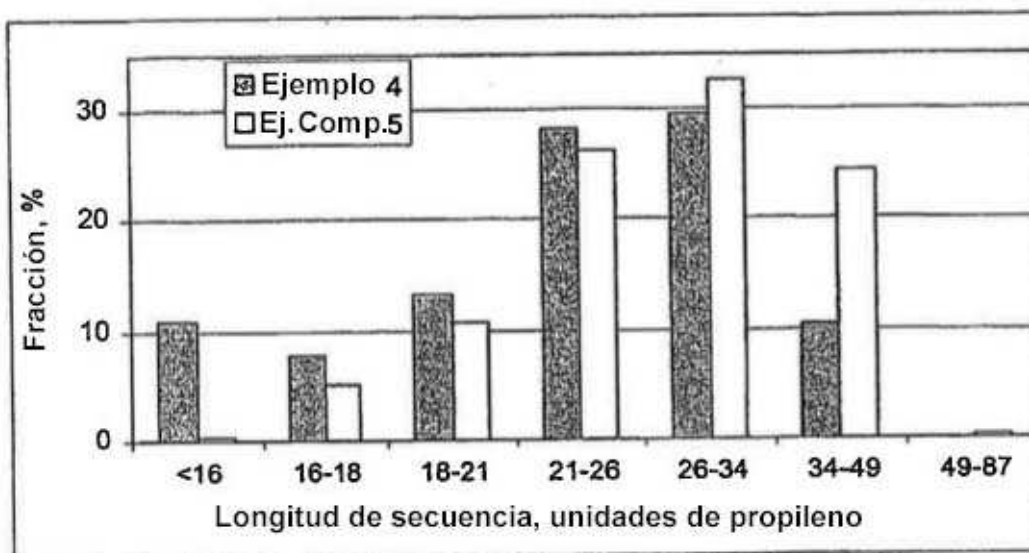


Figura 3

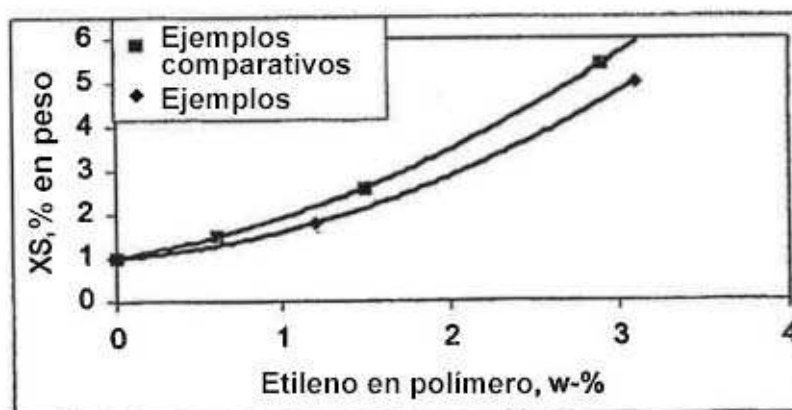


Figura 4

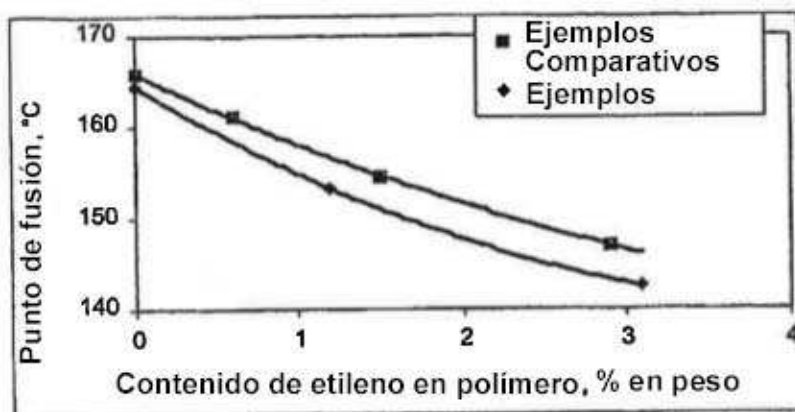


Figura 5

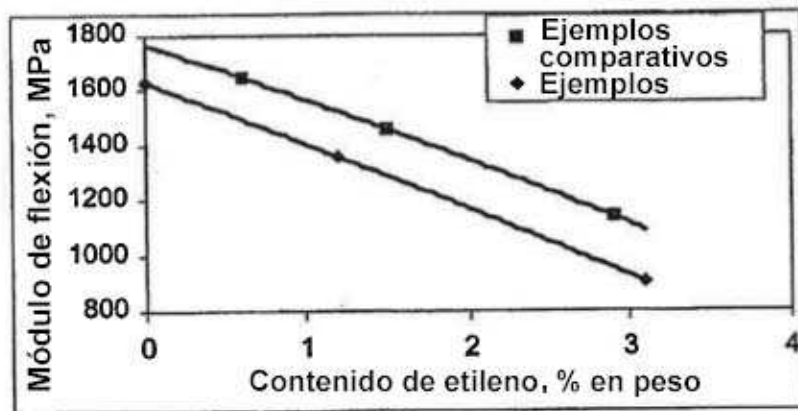


Figura 6