

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 773**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07728461 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2013249**

54 Título: **Uso de un catalizador Ziegler-Natta para producir un copolímero aleatorio de polipropileno con elevada velocidad de flujo del fundido**

30 Prioridad:

24.04.2006 EP 06113011

23.10.2006 EP 06122764

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

15.09.2015

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**TERREUR, VALÉRIE y
GROMADA, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 545 773 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

Uso de un catalizador Ziegler-Natta para producir un copolímero aleatorio de polipropileno con elevada velocidad de flujo del fundido

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un homopolímero o copolímero aleatorio de propileno de elevado flujo del fundido con bajo olor y bajo contenido en volátiles, que resulta apropiado para aplicaciones de moldeo por inyección de pared fina.

Técnica anterior y problema técnico

- 10 Las poliolefinas son polímeros comerciales bien conocidos, que se usan para una variedad de artículos moldeados y sometidos a extrusión. En particular, polipropileno se ha usado ampliamente en el campo de las aplicaciones de moldeo por inyección de pared fina. Ventajosamente, se emplean polipropilenos de elevada fluidez, es decir, de un índice de flujo del fundido mayor de 40 dg/min. Dichos polipropilenos permiten la producción de artículos con paredes muy finas, proporciones de longitud/espesor de flujo elevadas y geometrías complejas. También permiten la reducción de las temperaturas de inyección y presiones, lo que conduce de este modo a un aumento en la velocidad de producción y ahorros de energía y coste.

- 15 Los polipropilenos se producen por medio de polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, es decir, catalizadores de coordinación de transición, específicamente catalizadores que contienen haluro de titanio o catalizadores de sitio único. Dichos catalizadores también contienen donantes de electrones internos, usándose ampliamente los ftalatos. No obstante, debido a su respuesta reducida frente a hidrógeno, los catalizadores Ziegler-Natta con ftalato como donante interno no permiten la producción directa de polipropilenos con elevados flujos del fundido, es decir, de 40 a 150 dg/min, sin al menos penalizaciones significativas de producción. Una ruta alternativa para dichos polipropilenos de flujo elevado del fundido se proporciona por medio de reducción de viscosidad, en la cual normalmente se mezcla un peróxido orgánico y se calienta junto con el polipropileno, lo que conduce en consecuencia a una ruptura de las cadenas poliméricas.

- 20 El documento WO 2004-113438 se refiere a un procedimiento para preparar polímeros de olefina con reducida viscosidad que comprende: a) preparar una mezcla polimérica de olefina que comprende: I. de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 90,0 % en peso de un material polimérico de olefina que contiene peróxido reactivo (A); y II de aproximadamente un 10,0 a aproximadamente un 99,5 % en peso de un material polimérico de olefina (B) seleccionado entre un material polimérico de propileno y un material polimérico de 1-buteno; en el que la suma de los componentes I + II es igual a un 100 % en peso; b) someter a extrusión o formación de compuestos en estado fundido la mezcla polimérica de olefina, produciendo de este modo una mezcla fundida; y opcionalmente c) formar microgránulos de la mezcla fundida una vez que se ha enfriado.

- 35 El documento WO 02/096986 es similar al anterior. Describe una composición de resina de polipropileno que comprende (A) de 99,8 a 80 partes de una resina de polipropileno que tiene una velocidad de flujo del fundido de 0,1 a 50 dg/min y (B) de 0,2 a 20 partes en peso de un caucho copolimérico de olefina que tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 a 4,0 dg/g y/o una resina de polietileno que tiene una densidad de 0,895 a 0,945 g/cc y una velocidad de flujo del fundido de 0,05 a 15 dg/min, que ha experimentado un tratamiento de irradiación con rayos de ionización y/o un tratamiento de adición de 0,05 a 5 partes en peso de un peróxido orgánico sobre 100 partes en peso de la composición de resina de polipropileno anteriormente mencionada que comprende (A) y (B) y posteriormente fusión.

- 40 No obstante, la reducción de viscosidad con peróxidos orgánicos posee un número de desventajas. Se sabe bien que los peróxidos orgánicos son sustancias químicas inestables que resultan difíciles de manipular. Además, todos los peróxidos orgánicos liberan sub-productos no deseados tras la degradación en una reacción química. La liberación de dichos sub-productos puede conducir a una atmósfera susceptible a explosiones. Esto es de particular interés cuando, por ejemplo, los polímeros degradados de peróxidos se encuentran en silos. Los sub-productos también pueden ser tóxicos. El subproducto de degradación más común es, a modo de ejemplo, alcohol t-butílico. Los subproductos tóxicos limitan o incluso excluyen el uso de productos poliméricos finales en muchas aplicaciones tales como envasado de alimentos o envasado de retortas.

Breve descripción de la invención

- 50 Los inventores han descubierto un procedimiento que permite producir polipropilenos con elevado flujo del fundido directamente en la reacción de polimerización sin degradación posterior con peróxidos u otros agentes que aumentan el flujo del fundido y sin una pérdida de tasa de producción.

- 55 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros de polipropileno que tienen un índice de flujo del fundido que varía de 45 a 150 dg/min (ASTM D 1238 condición L) directamente en una reacción de polimerización sin el uso posterior de agentes que aumentan el flujo del fundido, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de polimerización de propileno y uno o más comonómeros en presencia de

- un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un compuesto de diéter como donante interno de electrones, ambos sobre un soporte de un haluro de magnesio en forma activa,
- 5 - un compuesto de organoaluminio en tal cantidad que la concentración de aluminio, en peso relativo al (a los) monómero(s) añadido(s), en el medio de polimerización, varíe de 1 a 75 ppm,
- un donante externo de electrones, e
- hidrógeno.

10 en el que la relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto al donante externo de electrones varía de 1 a 20, en el que el polímero de propileno es un copolímero de propileno aleatorio y uno o más comonómeros de alfa-olefina y además, en el que el polímero de propileno comprende entre un 2 % en peso y un 6 % en peso del comonómero.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un artículo que comprende las etapas de

15 (a) producir un polímero de propileno que tiene un índice de flujo del fundido que varía de 45 a 150 dg/min (ASTM D 1238 condición L) directamente en un reactor de polimerización sin el uso posterior de agentes que aumentan el flujo del fundido, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de polimerizar propileno y uno o más comonómeros en presencia de un

- catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno, y un compuesto de diéter como donante interno de electrones, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa,
- 20 - un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que la concentración de aluminio, en peso relativa al(a los) monómero(s) añadido(s), en el medio de polimerización, varía de 1 a 75 ppm,
- un donante externo de electrones, e
- hidrógeno

25 en el que la relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto al donante externo de electrones varía de 1 a 20, en el que el polímero de propileno es un copolímero de polímero aleatorio y uno o más comonómeros de alfa-olefina y además, en el que el polímero de propileno comprende entre un 2 % en peso y un 6 % en peso del comonómero.

30 (b) recuperar un polímero de propileno que tenga un índice de flujo del fundido que varíe de 45 a 150 dg/min (ASTM D 1238 condición L) directamente a partir del reactor de polimerización sin el uso posterior de agentes que aumentan el flujo del fundido, y

(c) transformar el polímero para preparar un artículo.

La presente invención también se refiere al polímero de propileno preparado por medio de dicho procedimiento así como también a los artículos obtenidos por medio de transformación de dicho polímero de propileno.

35 En comparación con los polipropilenos de elevado flujo del fundido obtenidos por medio de reducción de viscosidad con peróxidos, los polipropilenos de elevado flujo del fundido de la presente invención tienen las siguientes ventajas:

- bajo olor debido a la ausencia de peróxidos y sus productos de degradación en el procedimiento de producción,
- ausencia de sub-productos no deseables o potencialmente peligrosos tales como acetona o terc-butanol,
- menor contenido de volátiles de polipropileno de bajo peso molecular, reduciendo de este modo el riesgo de migración en aplicaciones de envasado de alimentos, y
- 40 - distribución de peso molecular más amplia, mejorando de este modo la capacidad de procesado, en particular en moldeo por inyección, y las propiedades mecánicas tales como la deformación permanente por fatiga.

Descripción detallada de la invención

Se lleva a cabo la polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, un compuesto de organoaluminio y un donante externo opcional.

45

El catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa. Para la presente invención, resulta esencial que el donante interno del catalizador Ziegler-Natta sea un diéter o comprenda un diéter junto con un donante interno diferente, con la condición de que el catalizador Ziegler-Natta que comprende dicha mezcla de donantes internos muestre un comportamiento de polimerización comparable con el del catalizador Ziegler-Natta únicamente con el diéter como donante interno. Una mezcla de donantes internos podría comprender, por ejemplo, un diéter y un flalato.

Los catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un diéter como donante interno se conocen bien en la técnica y pueden, por ejemplo, obtenerse por medio de reacción de un haluro de magnesio anhidro con un alcohol, seguido de titanación con un haluro de titanio y reacción con un compuesto de diéter como donante interno. Dicho catalizador comprende aproximadamente un 2,5-7,5 % en peso de titanio, aproximadamente un 10-20 % en peso de magnesio y aproximadamente un 5-30 % en peso de un donante interno, constituyendo el resto cloro y un disolvente.

Resultan particularmente apropiados como donantes internos los 1,3-diéteres de fórmula



en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son alquilo C_1 - C_{18} , cicloalquilo C_3 - C_{18} o radicales arilo C_7 - C_{18} ; R^3 y R^4 son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1 - C_4 ; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Los éteres de este tipo se divulgan en las solicitudes de patente Europea EP361493 y EP728769. Los ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-3-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-iso-propil-2-ciclo-pentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Los catalizadores Ziegler-Natta que comprenden un diéter como donante interno se encuentran, por ejemplo, disponibles comercialmente a partir de Bassell con el nombre comercial de Avant ZN.

Ventajosamente, el compuesto de organoaluminio es un compuesto de Al-alquilo de la familia de Al-trialquilos, tal como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al unidos cada uno al otro por medio de átomos de O o N, o grupos SO_4 o SO_3 . Se prefiere Al-trietilo.

Los donantes externos apropiados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas y compuestos heterocíclicos. Es preferible usar un 1,3-diéter como se ha descrito con anterioridad o un silano. Del modo más preferido, se prefiere usar silanos de fórmula general



en la que R^a , R^b y R^c indican un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en el que p y q son números que varían de 0 a 3, siendo la suma de p + q igual o menor de 3. R^a , R^b y R^c se pueden escoger de forma independiente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de dichos silanos son (terc-butil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$, (ciclohexil)(metil)Si(OCH $_3$) $_2$ (denominado como "donante C"), (fenil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$ y (ciclopentil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$ (denominado como "donante D").

El uso de dichos catalizadores para la producción de polipropileno se conoce en la técnica. Por ejemplo, el documento EP 1 206 499 (= documento WO 01/92406) de Bassell divulga un copolímero heterofásico aleatorio en el que la matriz es un copolímero aleatorio de propileno y etileno que se produce usando un catalizador Ziegler-Natta con un diéter como donante interno. El documento divulga ejemplos específicos con 2,5 resp. 2,8 % en peso de etileno y un índice de flujo del fundido de 1,7 resp. 2,2 dg/min para la matriz. No obstante, no se divulga el modo de obtener polipropilenos de flujo del fundido más elevado.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que el catalizador Ziegler-Natta con un diéter como donante interno se puede usar para producir polipropilenos de elevado flujo del fundido sin pérdida de la tasa de producción si se modifican de manera apropiada las condiciones de polimerización.

La polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas. Por ejemplo, la polimerización se puede llevar a cabo en propileno líquido como medio de reacción. También se puede llevar a cabo en un diluyente, tal como un hidrocarburo inerte (polimerización en suspensión) o en fase gas.

Para la presente invención, preferentemente, la polimerización se lleva a cabo en propileno líquido a temperaturas dentro del intervalo de 20 °C a 100 °C. Preferentemente, las temperaturas están dentro del intervalo de 60 °C a 80 °C. La presión puede ser presión atmosférica o superior. Preferentemente, está entre 25 y 50 bar. El peso molecular de las cadenas poliméricas, y en consecuencia del flujo del fundido del polipropileno, se regula por medio de la adición de hidrógeno.

En la producción de copolímeros aleatorios, es decir, la copolimerización de propileno y al menos un comonómero,

- el uso de un donante externo resulta esencial para controlar los solubles (medidos como porcentaje de los solubles de xileno); un aumento de la concentración del donante externo de electrones conduce a una disminución en los solubles de xileno. La adición de etileno como co-monómero aumenta drásticamente la cantidad de solubles. El uso de un donante externo es incluso más interesante cuando se desean flujos del fundido elevados de fundido debido a las cadenas poliméricas de peso molecular medio más bajo que son más fácilmente solubles. Además, un contenido de solubles demasiado elevado resulta negativo para la mayoría de aplicaciones finales y puede incluso dar lugar a polímeros que no se conformen de acuerdo con normativa específica como, por ejemplo, aplicaciones de farmacopea o aplicaciones que se encuentren en contacto con alimentos. Si no se controlan los solubles, el polvo de polipropileno se puede adherir en el reactor de polimerización o en las líneas de transferencia.
- 5
- 10 No obstante, el uso de donante resulta altamente negativo para la actividad del catalizador, especialmente con catalizadores que contienen diéter. Para evitar estos inconvenientes y producir polímeros con bajos niveles de solubles en xileno y productividad aceptable, se reduce ventajosamente la concentración de Al en el medio de polimerización. Ventajosamente, el límite superior para la concentración de Al, en peso relativo al(a los) monómero(s) añadido(s), en el medio de polimerización es de 75 ppm, preferentemente 50 ppm, más preferentemente 25 ppm, incluso más preferentemente 20 ppm, todavía más preferentemente 15 ppm y del modo más preferido 12 ppm. Ventajosamente, el límite inferior para la concentración de Al en peso en el medio de polimerización es de 1 ppm, preferentemente 2 ppm, más preferentemente 4 ppm, incluso más preferentemente 5 ppm, todavía más preferentemente 6 ppm, y del modo más preferido 7 ppm.
- 15
- 20 La relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto a donante externo ("Al/ED") varía ventajosamente entre 1 y 20. El límite superior de la proporción de Al/ED es preferentemente 15, más preferentemente 10 y del modo más preferido 8. El límite inferior de la proporción de Al/ED es preferentemente 3, más preferentemente 5.
- La tasa de producción de la polimerización de la presente invención es igual o mayor de 500 kg de polímero de propileno por g de titanio. Preferentemente, es más elevada de 750 kg, más preferentemente más elevada de 1000 kg, e incluso más preferentemente más elevada de 1250 kg de polímero de propileno por g de titanio.
- 25
- 30 El valor de MFI (ASTM D 1238 condición L) de los polipropilenos producidos de acuerdo con la presente invención está entre 45 y 150. En una realización preferida, el valor bajo es de al menos 50, preferentemente 55, más preferentemente 60, todavía más preferentemente 65, más preferentemente 70. Ventajosamente, el valor superior es de 120, preferentemente de 100, más preferentemente de 90. Ventajosamente, el intervalo de MFI es cualquier combinación de los valores inferiores y valores superiores anteriores. Se ajusta el valor de MFI como función de hidrógeno en el medio de polimerización.
- De acuerdo con la presente invención, los polímeros de propileno con elevado flujo del fundido se obtienen directamente en la reacción de polimerización sin degradación posterior con peróxidos u otros agentes de aumento de flujo del fundido, es decir, sin añadir agentes de aumento de flujo del fundido al polímero de propileno una vez que ha abandonado el reactor de polimerización.
- 35
- 40 El polímero de la invención es un copolímero aleatorio de propileno y uno o más comonómeros, tales como por ejemplo alfa-olefinas diferentes de propileno, tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Ventajosamente, el contenido de comonómero está comprendido, en peso, entre un 2 % en peso y un 6 % en peso, preferentemente entre un 2,5 % en peso y un 5 % en peso. Etileno es el comonómero preferido. Ventajosamente, el contenido de etileno está comprendido, en peso, entre un 2 % en peso y un 6 % en peso, preferentemente entre un 2,5 % en peso y un 5 % en peso.
- La fracción soluble en xileno del copolímero aleatorio de acuerdo con la presente comprende menos de un 10 % en peso (con respecto al peso total de copolímero aleatorio), ventajosamente entre un 5 y un 8 %.
- Los polímeros de propileno producidos de acuerdo con la presente invención tienen una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 4 a 7.
- 45
- 50 Los polímeros de propileno producidos de acuerdo con la presente invención muestran una aleatoriedad elevada de inserción de etileno. La longitud media de bloques de etileno es igual o menor de 1,5 unidades de etileno, preferentemente igual o menor de 1,3 unidades de etileno, más preferentemente igual o menor de 1,2 unidades de etileno. El porcentaje de moléculas de etileno incorporadas en la cadena polimérica en forma de unidades individuales es mayor de un 50 %, preferentemente mayor de un 60 %, incluso más preferentemente mayor de un 70 %, y del modo más preferido mayor de un 80 %.
- La isotacticidad de los polímeros de propileno es más elevada de un 95 % de mmmm-pentadas (medido por medio de espectroscopia de RMN), preferentemente mayor de un 96 %, más preferentemente mayor de un 97 %, incluso más preferentemente mayor de un 98 %.
- 55 Se separa el polipropileno del medio de reacción (propileno líquido o hidrocarburo tal como, por medio por ejemplo, de isohexano) y gases que no han reaccionado (propileno, hidrógeno y opcionalmente alfa olefina) recuperados en forma de polvo opcionalmente convertido en microgránulos.

El polipropileno puede contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz, neutralizantes de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/purificación, colorantes.

5 Los polipropilenos producidos de acuerdo con la presente invención se pueden someter a nucleación y/o se pueden purificar. Se caracterizan por una transparencia excelente. Una revisión de los agentes de purificación y nucleación apropiados se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers, páginas 949-971. Los ejemplos de agentes de purificación y/o nucleación apropiados son compuestos de dibenciliden sorbitol, sales de benzoato, talco, sales metálicas de ésteres fosfóricos cíclicos, bicio[2.2.1]heptanodicarboxilato de sodio o cualquier mezcla de estos.

10 Los polímeros de propileno obtenidos por medio del procedimiento de la presente invención se pueden transformar en artículos por medio de un procedimiento de transformación seleccionado entre el grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado e inyección y moldeo por soplado, estirado e inyección. Preferentemente, el procedimiento de transformación es moldeo por inyección.

15 Los artículos de la presente invención están seleccionados entre el grupo que consiste en envasado de alimentos y productos que no son alimentos, envasado de retortas, artículos de uso doméstico, tapones, cierres, envasado de medios, un dispositivo médico y envases de farmacopea. También pueden contener una o más articulaciones vivas.

Debido a sus valores elevados de flujo del fundido, los polímeros de propileno se adaptan especialmente para los artículos con elevada proporción de longitud de flujo con respecto a espesor de pared igual o mayor de 50, preferentemente igual o mayor de 100, más preferentemente igual o mayor de 200, incluso más preferentemente igual o mayor de 250, y del modo más preferido igual o mayor de 300.

20 Los artículos en los que se transforman los polímeros de propileno tienen un espesor de pared dentro del intervalo de 100 µm a 2 mm. Preferentemente, el límite inferior de espesor es de 200 µm, más preferentemente es de 250 µm. Preferentemente, el límite superior de espesor es de 1,5 mm, incluso más preferentemente es de 1,0 mm.

25 Los artículos también pueden ser transparentes con un valor de turbidez igual o menor de un 40 %, preferentemente igual o menor de un 20 %, basado en un espesor de 1 mm y medido sobre muestras de ensayo moldeadas por inyección.

Ejemplos

Se midió el módulo flexural de acuerdo con ISO 178:2001, la resistencia al impacto de Izod de acuerdo con ISO 180:2000. Se mide el flujo del fundido (MFI) de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición L.

30 Se mide la turbidez sobre muestras de ensayo moldeadas por inyección de 1 mm de espesor. La medición se lleva a cabo de acuerdo con un procedimiento convencional.

Polimerización y Propiedades de Polímero

35 Se llevaron a cabo las polimerizaciones bien en un reactor de bucle de planta piloto (ejemplos 1 y 3) o bien en un reactor de bucle a escala comercial (ejemplos 2 y 4) en propileno líquido. La tabla I proporciona las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero. Se llevaron a cabo todos los ejemplos usando Avant ZN 126 M, un catalizador Ziegler-Natta con un diéter como donante interno adquirido en Basell, como catalizador de polimerización. La temperatura que se proporciona en la tabla I designa la temperatura del medio de polimerización. Donante C externo indica (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂. Se usó hidrógeno en concentraciones apropiadas para el control de flujo del fundido.

40 Se determinan los solubles en xileno (XS) como se muestra a continuación: se pesan entre 4,5 y 5,5 g de polipropileno en un matraz y se añaden 300 ml de xileno. Se calienta el xileno con agitación hasta reflujo durante 45 minutos. Se continúa la agitación durante 15 minutos exactamente sin calentamiento. Posteriormente, se coloca el matraz en un baño termostático ajustado a 25 °C +/- 1 °C durante 1 hora. Se filtra la solución a través de un papel de filtro Whatman n° 4 y se recogen exactamente 100 ml de disolvente. Posteriormente se evapora el disolvente y se seca y pesa el residuo. A continuación, se calcula el porcentaje de solubles en xileno ("XS") de acuerdo con:

45
$$XS \text{ (en \% en peso)} = (\text{Peso del residuo} / \text{Peso inicial total de PP}) * 300$$

Tabla I

	Unidad	Ej. 1 (comp)	Ej. 2 (comp)	Ej. 3	Ej. 4
Catalizador	--	ZN 126	ZN 126	ZN 126	ZN 126
Donante externo	-	C	C	C	C
Temperatura	°C	70	68	70	66
Al	ppm	7	35	7	35
Al/ED (relación molar)	--	5,5	6	6,5	6
Productividad de catalizador	kg PP/g Ti	1430	1000	1860	1000

(continuación)

	Unidad	Ej. 1 (comp)	Ej. 2 (comp)	Ej. 3	Ej. 4
MFI	dg/min	32	39	90	80
Distribución de peso molecular		5,9	5,6	5,3	5,6
Etileno	% en peso	3,5	3,3	2,1	3,5
Solubles en xileno	% en peso	8,3	6,5	5,4	6,0
Módulo flexural	MPa	1127	1107	1224	1110
IZOD + 23 °C (en probeta entallada)	kJ/m ²	4,7	4,4	2,7	3,7
Agente de purificación	-	si	si	no	si

Los resultados muestran claramente que se puede alcanzar una reactividad catalítica elevada con donante externo con bajo contenido en solubles.

5 Volátiles

Se determina el contenido en volátiles en el polímero como se muestra a continuación. Se calientan las muestras poliméricas en un horno hasta 150 °C. Se purgan los volátiles orgánicos del horno a través de un tubo absorbedor de Tenax a -30 °C. Posteriormente, se inyectan los volátiles orgánicos en un cromatógrafo por medio de recalentamiento del cartucho de absorbedor hasta 240 °C. Se llevó a cabo el análisis de los volátiles en un cromatógrafo de gases en las respectivas condiciones convencionales.

Se analizó el contenido en volátiles orgánicos del polipropileno del ejemplo 4 y se comparó con un copolímero aleatorio de la técnica anterior de flujo del fundido 40 dg/min, designado como ejemplo 5, que se produjo por medio de reducción de viscosidad con un peróxido orgánico, y también un copolímero aleatorio de flujo del fundido 40 producido de acuerdo con la presente invención, es decir, sin reducción de viscosidad, designado como ejemplo 6. La tabla II muestra los resultados.

Tabla II

	Unidad	Ej. 5 (comp.)	Ej. 6 (comp.)	Ej. 4
MFI	dg/min	40	40	80
Etileno	% en peso	3	3,5	3,5
C ₃ -C ₄ total	ppm	11	n.d.	n.d.
Acetona	ppm	38	n.d.	n.d.
n-pentano	ppm	2	n.d.	n.d.
Terc-butanol	ppm	29	n.d.	n.d.
C ₆ total	ppm	21	2	1
n.d. = no detectado, es decir, por debajo del límite de detección de 0,5 ppm.				

Los resultados muestran que un polipropileno producido de acuerdo con la presente invención tiene un contenido en volátiles muy reducido.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de producción de polímeros de propileno que tienen una velocidad de flujo del fundido que varía de 45 a 150 dg/min (ASTM D 1238 condición L) directamente en un reactor de polimerización sin el uso posterior de agentes de aumento de flujo del fundido, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de polimerizar propileno y uno o más comonómeros en presencia de

- un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un compuesto de diéter como donante interno de electrones, ambos sobre un soporte de un haluro de magnesio en forma activa,
- 10 - un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que la concentración de aluminio, en peso, respecto al(a los) monómero(s) añadido(s) en el medio de polimerización varía de 1 a 75 ppm,
- un donante externo de electrones, e
- hidrógeno,

15 en el que la relación molar de compuesto de organoaluminio a donante externo de electrones varía de 1 a 20, en el que el polímero de propileno es un copolímero aleatorio de propileno y uno o más co-monómeros de alfa-olefina y además en el que el polímero de propileno comprende entre un 2% en peso y un 6 % en peso de comonómero.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diéter es 1,3-diéter de fórmula general



20 en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{18} o radicales arilo C_7-C_{18} ; R^3 y R^4 son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1-C_4 ; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que la concentración de aluminio, en peso con respecto al(a los) monómero(s) añadido(s) en el medio de polimerización varía de 2 a 50 ppm.

25 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto a donante externo de electrones varía de 3 a 8.

5. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que la productividad del catalizador es igual o mayor de 850 kg, preferentemente igual o mayor de 1250 kg de polímero de propileno producido por gramo de titanio.

30 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que uno o más comonómeros de alfa-olefina son diferentes de propileno, tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fracción soluble en xileno del copolímero aleatorio comprende menos de 10 % en peso, con respecto al peso total de copolímero aleatorio, preferentemente entre un 5 y un 8 % en peso.

35 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero aleatorio comprende etileno.

9. El procedimiento de acuerdo con un artículo que comprende las etapas de

40 (a) producir un polímero de propileno que tiene una velocidad de flujo del fundido que varía de 45 a 150 dg/min (ASTM D 1238 condición L) directamente en un reactor de polimerización sin el uso posterior de agentes que aumentan el flujo del fundido, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de polimerizar propileno y uno o más comonómeros en presencia de un

- catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno, y un compuesto de diéter como donante interno de electrones, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa,
- 45 - un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que la concentración de aluminio, en peso relativa al(a los) monómero(s) añadido(s), en el medio de polimerización, varía de 1 a 75 ppm,
- un donante externo de electrones, e
- hidrógeno

50 en el que la relación molar de compuesto de organoaluminio a donante externo de electrones varía de 1 a 20, en el que el polímero de propileno es un copolímero aleatorio de propileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina y además, en el que el polímero de propileno comprende entre un 2 % en peso y un 6 % en peso del comonómero.

(b) recuperar un polímero de propileno que tenga una velocidad de flujo del fundido que varía de 45 a 150 dg/min

ES 2 545 773 T3

(ASTM D 1238 condición L) directamente a partir del reactor de polimerización sin el uso posterior de agentes que aumentan el flujo del fundido, y
(c) transformar el polímero para preparar un artículo.

5 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el artículo tiene un espesor de pared dentro del intervalo de 100 μm a 2 mm.

11. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, en el que el artículo tiene una relación de longitud de flujo a espesor de pared igual o mayor de 100, preferentemente igual o mayor de 250.

10 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en envasado de alimentos y productos no alimentarios, envasado de retortas, artículos de uso doméstico, tapones, cierres, envasado de medios, un dispositivo médico y un envase de farmacopea.

15 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el procedimiento de transformación de la etapa (c) está seleccionado entre el grupo que comprende moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado e inyección y moldeo por soplado, estirado e inyección, siendo preferentemente moldeo por inyección.

14. Polímero de propileno producido por medio del procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.

15. Artículo producido por medio del procedimiento de las reivindicaciones 9 a 13.