

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 429**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011** **E 11169930 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2535372**

54 Título: **Mezcla del reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta y un polipropileno catalizado por metaloceno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2017

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
KHEIRANDISH, SAEID;
DOSHEV, PETAR;
LESKINEN, PAULI y
MALM, BO

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 429 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

Mezcla del reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta y un polipropileno catalizado por metaloceno.

5 La presente invención se refiere a una composición de homopolimérica o copolimérica de propileno que comprende una mezcla en reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta y un polipropileno catalizado por metaloceno, un procedimiento para su preparación usando una mezcla catalítica especial y la propia mezcla catalítica especial.

10 El polipropileno se ha convertido en uno de los polímeros más ampliamente utilizados debido a su buena combinación de propiedades, lo que lo hace útil para aplicaciones que van desde envasado de alimentos (película, botella) hasta aplicaciones más exigentes como tuberías, accesorios o espumas.

15 Para estas diferentes aplicaciones, se requieren polímeros con propiedades muy diferentes. Las características principales de estos polímeros son su isotacticidad, de la cual depende mucho la rigidez, el índice de fluidez (MFR), y el peso molecular y la distribución de peso molecular (MWD), que afectan fuertemente la capacidad de procesamiento. Estas características se pueden controlar variando las condiciones del proceso y utilizando diferentes sistemas catalizadores.

El uso de catalizadores del tipo Ziegler-Natta que contienen como componentes esenciales catalizadores de magnesio, titanio y halógeno y metaloceno para la polimerización de propileno, está bien establecido en la técnica.

20 Numerosos documentos describen el uso de catalizadores del tipo Ziegler-Natta ya sea solos o más convencionalmente soportados sobre un portador, por ejemplo, un soporte de óxido tal como sílice o alúmina. Tales sistemas catalizadores soportados se utilizan ya sea sin cocatalizador o con un cocatalizador de alquilo metálico y en presencia de un compuesto que actúa como donante externo como es bien conocido en la técnica.

Los catalizadores de metaloceno también se emplean ampliamente y se usan convencionalmente en combinación con un cocatalizador como es bien conocido en la técnica.

25 Los documentos EP 2 216 347 A1, EP 2 230 273 A1, EP 2 014 714 A1, WO 99/24478 A1, US 2009/318621 A1 también describen procesos de polimerización para preparar mezclas de polipropileno, usando catalizadores de Z-N o metaloceno.

30 Los catalizadores de metaloceno utilizados en la producción de homopolímeros o copolímeros de propileno ofrecen generalmente una buena flexibilidad sobre la estructura de la cadena y, en consecuencia, la estructura cristalina de los productos de polipropileno. Además, ofrecen una notable respuesta de hidrógeno que conduce a un intervalo final de índice de fluidez, especialmente en los extremos con índice de fluidez más alto, que no se pueden conseguir usando catalizadores tipo Ziegler-Natta tradicionales. Esta característica es especialmente deseable para abordar el problema de la reducción de los niveles organolépticos y el sabor y olor, pero también puede ser un problema para los productos que necesitan bajos índices de fluidez, como las tuberías.

35 Un problema adicional relacionado con los polipropilenos catalizados por metaloceno es que normalmente tienen una capacidad de procesamiento débil debido a su estrecha distribución del peso molecular y a sus propiedades mecánicas inferiores en comparación con los productos catalizados por Ziegler-Natta. También se conoce la combinación de diferentes catalizadores para formar sistemas catalizadores de sitios múltiples, tales como de sitio dual, o sistemas catalizadores mixtos. Dichos sistemas catalizadores ofrecen al químico experto en polímeros más posibilidades para adaptar las propiedades del producto polimérico ya que cada sitio dentro de tal catalizador puede dar lugar a un componente polimérico que tiene propiedades particulares, por ejemplo, propiedades mecánicas u ópticas deseadas. Por ejemplo, se utilizan sistemas catalizadores mixtos o de sitio doble para conseguir una distribución multimodal amplia, tal como una distribución del peso molecular bimodal en el producto polimérico final. Dicha distribución es deseable ya que el componente de peso molecular más alto contribuye a la resistencia de los productos finales fabricados a partir del polímero mientras que el componente de menor peso molecular contribuye a la capacidad de procesamiento del polímero.

40

45

Sin embargo, el uso de sistemas catalizadores "mixtos" se asocia a menudo a problemas de operabilidad. Por ejemplo, el uso de dos catalizadores en un solo soporte puede estar asociado con un grado reducido de flexibilidad de control del proceso. Además, los dos diferentes sistemas catalizador/cocatalizador pueden interferir entre sí, por ejemplo, el componente de organoaluminio que se usa a menudo en sistemas catalizadores de Ziegler-Natta puede "envenenar" un catalizador de metaloceno.

50

Por consiguiente, un procedimiento de "catalizador mixto" que evita o al menos mitiga algunas de estas dificultades sería una adición útil a la técnica.

Por lo tanto, existe una necesidad de maximizar los beneficios de cada sistema catalizador individual (es decir tipo Ziegler-Natta y de metalloceno).

Otra posibilidad de conseguir el peso molecular deseado y las MWD es la mezcla de dos o más polipropilenos o alternativamente mediante polimerización en múltiples etapas.

5 A partir de la literatura de patentes se conocen varios procesos de múltiples etapas para la polimerización de olefinas, llevados a cabo en dos o más reactores, y son de particular interés en la práctica industrial, debido a la posibilidad de variar independientemente, en cualquier reactor, parámetros tales como la temperatura, la presión, el tipo y la concentración de monómeros, la concentración de hidrógeno u otros reguladores del peso molecular, así como los sistemas catalizadores utilizados, lo que proporciona una flexibilidad mucho mayor en el control de la composición y las propiedades del producto final que con los procedimientos en una sola etapa.

10 Los procedimientos en varias etapas encuentran aplicación, por ejemplo, en la preparación de (co)polímeros de olefina con una amplia distribución de pesos moleculares (MWD), produciendo especies poliméricas con diferente peso molecular en los diversos reactores.

15 Por ejemplo, el documento WO 96/11218 describe un proceso de múltiples etapas para la polimerización de una o más olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R puede ser alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono. En la primera etapa de polimerización, una o más de una olefina de este tipo se polimeriza mediante catálisis de Ziegler-Natta para formar partículas de un primer polímero. En la siguiente etapa de polimerización, se forma un polímero de una o más de una de dichas olefinas mediante catálisis por metalloceno sobre, o en las partículas del primer polímero, con lo que el primer catalizador se desactiva antes de la introducción del segundo sistema catalizador.

20 Específicamente, el procedimiento descrito en el documento WO 96/11218 comprende una primera etapa en la que se produce un polímero de propileno en presencia de un catalizador de titanio o vanadio, una segunda etapa en la que se desactiva el catalizador de titanio o vanadio y una tercera etapa en la que se continúa la polimerización en presencia de un catalizador de metalloceno. Se cree que tal proceso en cascada da como resultado una buena homogeneización de la mezcla polimérica resultante. Sin embargo, la necesidad de desactivar el primer catalizador antes de que las partículas de polímero se puedan impregnar con el segundo catalizador hace que este proceso sea innecesariamente complejo y no rentable. Una desventaja adicional de este procedimiento es que el segundo catalizador es expulsado relativamente rápidamente del reactor como resultado del alto rendimiento de material polimérico en la tercera etapa del proceso de polimerización.

30 Aunque se ha hecho mucho desarrollo en el campo de la polimerización de propileno para producir composiciones de polipropileno con un mejor perfil de características del polímero, era imposible hasta ahora proporcionar homopolímeros o copolímeros de propileno con un equilibrio mejorado entre propiedades ópticas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y propiedades de procesamiento.

35 Por esta razón, todavía existe la necesidad de composiciones de homopolímeros o copolímeros de propileno, que cumplan los diversos requerimientos exigidos en muchas áreas de aplicación final de polímeros, tales como envases, incluyendo envases para alimentos y médicos, fibras, para la industria de tuberías y automóviles, que muestren por lo tanto el deseado excelente equilibrio entre propiedades ópticas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y propiedades de procesamiento.

40 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era eliminar los problemas relacionados con la técnica anterior y proporcionar composiciones de homopolímero o copolímero de propileno que tuvieran un excelente equilibrio entre propiedades ópticas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y propiedades de procesamiento.

45 Este objetivo se logró mediante una composición de homopolímero o copolímero de propileno que puede ser obtenido en presencia de una mezcla catalizadora que comprende un sistema catalizador tipo Ziegler-Natta y un sistema catalizador de metalloceno, comprendiendo la composición una mezcla del reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por metalloceno (mcPP), en una relación en peso en el intervalo de 6:94 a 50:50 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP), preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 44:56 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP), dicha composición de homopolímero o copolímero de propileno está dotada de las siguientes características:

a) un MFR_2 de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 a 500 g/10 min,

b) un contenido de comonómero (determinado con FTIR) en el intervalo de 0,0 a 8,0% en peso,

50 c) solubles en xileno en frío (XCS) determinados a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427 de menos del 10,0% en peso,

d) en el caso de homopolímeros de propileno con elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) medidos por RMN ^{13}C mayor al 90%

e) una temperatura de fusión T_m medida por DSC entre 135°C a 170°C y

f) una temperatura de cristalización T_c medida por DSC entre 100°C y 135°C,

5 g) en el caso de copolímeros de propileno con una aleatoriedad medida por FTIR superior al 95%.

Además, la composición de homopolímero o copolímero de propileno de la presente invención se caracteriza por un excelente equilibrio entre las propiedades ópticas, las propiedades mecánicas, las propiedades térmicas y las propiedades de procesamiento, por lo que la composición de homopolímero o copolímero de propileno tiene

– un módulo de tracción (E) medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 en el intervalo de 500 a 3000 MPa

10 – una resistencia al impacto con muesca Charpy (NIS) determinada de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 a 23°C en el intervalo de 0,3 a 55 kJ/m² y a 0°C en el intervalo de 0,3 a 10 kJ/m² y

– valores de turbidez de acuerdo con la norma ASTM D 1003 (placa de 1 mm) en el intervalo de 5 a 55%.

15 La composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención es una mezcla de reactor in situ de dos polipropilenos diferentes, es decir, una mezcla in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por metaloceno (mcPP).

20 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "mezcla de reactor in situ" pretende significar una mezcla de polímeros producidos en una o más zonas de polimerización en el mismo proceso/sistema de polimerización sin la necesidad de una mezcla posterior de polimerización (aunque el copolímero resultante puede sufrir una mezcla posterior de polimerización, por ejemplo, para incorporar modificadores y aditivos). Esta mezcla de reactor in situ de acuerdo con la presente invención tiene un excelente equilibrio entre propiedades ópticas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y propiedades de procesamiento.

La composición de acuerdo con la invención puede ser:

– una composición de homopolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un homopolímero de znPP y un homopolímero mcPP o

25 – una composición de copolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un copolímero de znPP y un copolímero mcPP.

30 Si la composición de propileno de acuerdo con la invención es una mezcla de copolímero de propileno, la composición puede contener hasta 8,0% en peso, preferiblemente hasta 7,0% en peso, más preferiblemente hasta 5,0% en peso y lo más preferiblemente hasta 4,0% en peso de etileno o comonómero de olefina de 4 a 10 átomos de carbono, tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferiblemente, los comonómeros usados en las composiciones de copolímero de propileno son etileno y/o 1-buteno, más preferiblemente etileno es el único comonómero utilizado. La cantidad de comonómero en la composición de copolímero de propileno oscila por lo tanto entre 0,5 y 8,0% en peso, preferiblemente entre 0,7 y 7,0% en peso, más preferiblemente entre 1,0 y 5,0% en peso y más preferiblemente entre 1,5 y 4,0% en peso.

35 En contraste, el término "homopolímero", como se usa en la presente memoria, pretende abarcar polímeros que consisten esencialmente en unidades de repetición que se derivan de un monómero. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos 99,8%, preferiblemente al menos 99,9%, en peso de unidades repetidas derivadas del monómero.

40 El beneficio de la presente invención se puede alcanzar sobre una amplia gama de peso molecular. Por consiguiente, el MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de la composición de homopolímero o copolímero de propileno de la presente invención puede variar en un amplio rango y puede estar en el intervalo de 0,01 a 500 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 300 g/10 min y más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 150 g/10 min.

45 Por lo tanto, las composiciones de homopolímero o copolímero de propileno con un MFR₂ por debajo de 1,5 g/10 min; Es decir, en el intervalo de 0,01 a <1,5 g/10 min, siendo adecuado para aplicaciones de extrusión (tubería, lámina), o con un MFR en el intervalo de 1,5 a <5 g/10 min, siendo adecuado para aplicaciones de termoformado o

con un MFR entre 5 y 500 g/10 min, que es adecuado para aplicaciones de moldeo por inyección, aplicaciones de película y fibra, caen dentro del alcance de la presente invención.

Además, se desea que la composición de homopolímero o copolímero de propileno de la presente invención tenga una temperatura de fusión (T_m) y una temperatura de cristalización (T_c) bastante altas.

5 Por consiguiente, se aprecia que la composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de fusión (T_m) medida con DSC de al menos 135,0°C, preferiblemente de al menos 140,0°C y más preferiblemente de al menos 145°C. Por lo tanto, se aprecia en particular que la temperatura de fusión (T_m) medida con DSC de la composición de homopolímero o copolímero de propileno está en el intervalo de 135 a 170°C, preferiblemente en el intervalo de 140 a 168°C.

10 Adicionalmente, la composición de homopolímero o copolímero de propileno tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) medida con DSC de al menos 100°C, más preferiblemente de al menos 110°C. Por lo tanto, se aprecia en particular que la temperatura de cristalización (T_c) medida con DSC de la composición de homopolímero o copolímero de propileno está en el intervalo de 100 a 135°C, más preferiblemente en el intervalo de 110 a 130°C.

15 La fracción soluble en xileno frío (XCS) determinada a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427 está presente en una cantidad de menos de 10,0% en peso, preferiblemente de menos de 8,0% en peso y más preferiblemente de menos de 6,0% en peso.

Los elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) de los homopolímeros de propileno de la presente invención medidos por RMN ^{13}C son superiores al 90%, preferiblemente superiores al 92%, más preferiblemente superiores al 94% e incluso más preferiblemente superiores al 95%.

20 Los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención tienen una aleatoriedad medida por FTIR superior al 95%.

El módulo de tracción (E) medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 de la composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con esta invención está en el intervalo de 500 a 3000 MPa, preferiblemente en el intervalo de 800 a 2600 MPa y más preferiblemente en el intervalo de 900 a 2500 MPa.

25 La resistencia al impacto con muesca Charpy (NIS) determinada de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 a 23°C está en el intervalo de 0,3 a 55 kJ/m², preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 45 kJ/m². A 0°C, la NIS determinada de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 está en el intervalo de 0,3 a 10 kJ/m², preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 8,0 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 6,0 kJ/m².

30 Los valores de turbidez de acuerdo con la norma ASTM D 1003, medidos en placas de 1 mm, están en el intervalo de 5 a 55%, preferiblemente en el intervalo de 10 a 50% y más preferiblemente en el intervalo de 15 a 45%.

Las composiciones de la presente invención son mezclas de polímeros de reactor in situ producidas con una mezcla catalítica que comprende un sistema catalizador Ziegler-Natta y un sistema catalizador de metalloceno.

35 La relación en peso del PP catalizado por ZN y el PP catalizado por metalloceno está en el intervalo de 6:94 a 50:50 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP), preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 44:56 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP).

Polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP):

Este componente se produce por la parte del sistema catalizador de Ziegler-Natta de la mezcla de catalizadores.

40 Tal sistema catalizador de Ziegler-Natta comprende un procatalizador s.c., un componente cocatalizador y un compuesto que actúa como donante externo.

45 El procatalizador de Ziegler-Natta utilizado de acuerdo con la presente invención es típicamente un procatalizador de Ziegler-Natta estereoespecífico de alto rendimiento que comprende como componente esencial un componente de metal de transición sólido. Este tipo de procatalizadores comprende, como se describe con detalle más adelante, además del componente de metal de transición sólido (tal como Ti), un cocatalizador o cocatalizadores así como donante(s) externo(s) como agente(s) estereorregulador(es).

El componente de metal de transición sólido comprende preferiblemente un haluro de magnesio y un compuesto de metal de transición. Estos compuestos pueden estar soportados sobre un soporte compuesto de partículas, tal como

un óxido inorgánico, como sílice o alúmina, o, usualmente, el propio haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. Ejemplos de tales catalizadores se describen, entre otros, en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842, WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754 y WO 2004/029112.

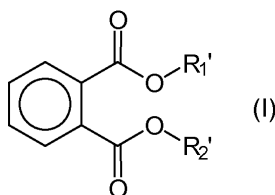
- 5 También es posible que los catalizadores se soporten a sí mismos, es decir, los catalizadores no están soportados sobre un soporte externo, sino que se preparan mediante una tecnología de emulsión-solidificación, como se describe por ejemplo en los documentos WO 03/000757, WO 03/000754 y WO 2004/029112.

10 Además del haluro de magnesio y del compuesto de metal de transición, el componente de metal de transición sólido también comprende usualmente un donante de electrones (donante de electrones interno). Los donantes de electrones adecuados son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, tales como ftalatos, citraconatos y succinatos. También se pueden usar compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Ejemplos de compuestos adecuados se muestran en los documentos WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4347160, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4530912 y US 4560671.

15 Preferiblemente, el procatalizador de Ziegler-Natta usado para la presente invención es un procatalizador de Ziegler-Natta, que contiene un producto de transesterificación de un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y un éster ftálico como donante interno.

Tal procatalizador preferido utilizado de acuerdo con la invención se prepara por

- a) reacción de un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por atomización de $MgCl_2$ y un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono con $TiCl_4$
- 20 b) reacción del producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de 5 átomos de carbono,

bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donante interno,

- 25 c) lavar el producto de la etapa b) y
- d) hacer reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

El procatalizador se produce tal como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye aquí como referencia.

30 En primer lugar se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y n es 1 a 6. El etanol se usa preferiblemente como alcohol.

El aducto, que se funde primero y después se cristaliza por atomización o se solidifica en emulsión, se utiliza como soporte de catalizador.

35 En la etapa siguiente, el aducto cristalizado por atomización o solidificado en emulsión de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente etilo y n es 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un vehículo con titanio, seguido por las etapas de

- añadir a dicho soporte con titanio

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R_1' y R_2' siendo independientemente al menos un alquilo de 5 átomos de carbono, tal como al menos un alquilo de 8 átomos de carbono,

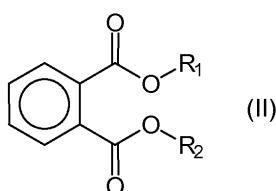
o preferiblemente

(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R_1' y R_2' iguales y siendo al menos un alquilo de 5 átomos de carbono, tal como al menos un alquilo de 8 átomos de carbono

o más preferiblemente

5 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de di(etilhexilo), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de di-tridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (IV) es ftalato de di(etilhexilo) (DOP) o ftalato de di-iso-octilo, en particular ftalato de di(etilhexilo), para formar un primer producto,

10 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura entre 100 y 150°C, de modo que dicho alcohol de 1 a 4 átomos de carbono se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos 80% en moles, más preferiblemente al menos 90% en moles, lo más preferiblemente al menos 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



con R_1 y R_2 siendo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente etilo,

15 siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donante interno y

• recuperar dicho producto de transesterificación como la composición del procatalizador.

20 El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y n es 1 a 6, está en una realización preferida como una masa fundida y después la masa fundida se inyecta preferiblemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo que el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como el soporte del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

25 La transesterificación se realiza a una temperatura por encima de 100°C, ventajosamente entre 130 a 150°C. A medida que se elimina el residuo de catalizador por extracción, se obtiene un aducto del portador con titanio y del donante interno, en el que ha cambiado el grupo que se deriva del alcohol del éster.

En el caso de que permanezca una cantidad suficiente de titanio sobre el portador, actuará como un elemento activo del procatalizador. De lo contrario, se repite la adición de titanio después del tratamiento anterior con el fin de asegurar una concentración suficiente de titanio y, por lo tanto, la actividad.

30 Preferentemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención contiene 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente 2,0% en peso como máximo. Su contenido de donante está preferiblemente entre 4,0 y 12,0% en peso y más preferiblemente entre 6,0 y 10,0% en peso.

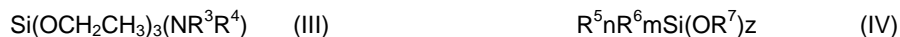
35 Más preferiblemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención ha sido producido utilizando etanol como alcohol y ftalato de di(etilhexilo) (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donante interno.

Aún más preferiblemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención es un catalizador preparado de acuerdo con el documento WO92/19653; especialmente con el uso de ftalato de di(etilhexilo) como ftalato de dialquilo de fórmula (I) o alternativamente un catalizador de polipropileno en la serie de Polytrack, disponible comercialmente a través de Grace.

40 Como cocatalizador se usa habitualmente un compuesto organometálico.

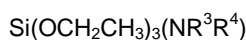
5 El compuesto organometálico es preferiblemente un compuesto de organoaluminio seleccionado del grupo que consiste en trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio; cloruro de dialquil aluminio, tal como cloruro de dimetil o dietil aluminio; y sesquicloruro de alquilaluminio. Más preferiblemente, el cocatalizador es trietilaluminio o cloruro de dietilaluminio, lo más preferiblemente se utiliza trietilaluminio como cocatalizador.

El sistema de catalizadores usado comprende además un donante externo representado por la fórmula (III) y/o (IV)



10 en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, R^7 es metilo o etilo, z es 2 o 3, preferiblemente 2, m es 0 o 1, n es 0 o 1, con la condición de que $n + m + z = 4$.

Un donante externo adecuado está representado por la fórmula (III)



15 en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Más preferiblemente tanto R^3 como R^4 son iguales, aunque más preferiblemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

Más preferiblemente, se usa dietilaminotrietoxisilano como donante externo de fórmula (III).

25 Un donante externo adecuado adicional está representado por la fórmula (IV) $\text{R}^5\text{nR}^6\text{mSi}(\text{OR}^7)_z$, en la que R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, R^7 es metilo o etilo, z es 2 o 3, preferiblemente 2, m es 0 o 1, n es 0 o 1, con la condición de que $n + m + z = 4$.

30 Preferentemente, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado, un grupo hidrocarburo alifático cíclico y un grupo aromático. Se prefiere en particular que R^5 y R^6 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Los ejemplos preferidos son diisopropildietoisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoisilano (CHMDES), dicitropentildimetoisilano (DCPDMS), ciclohexilmetildimetoisilano (CHMDMS) y dicitropentadienildietoisilano (DCPDDES). Más preferiblemente se usa un donante externo de fórmula (IV) seleccionado entre ciclohexilmetildimetoisilano, dicitropentildimetoisilano y di-isopropildietoisilano (DIPDES), y lo más preferible, se usa el dicitropentildimetoisilano como donante externo de fórmula (IV).

35 La nucleación del homopolímero o copolímero de propileno catalizado por Ziegler-Natta se lleva a cabo preferiblemente mediante modificación del catalizador de Ziegler-Natta con compuestos vinílicos polimerizados de fórmula (V) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHR}^7\text{R}^8$, en la que R^7 y R^8 forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

40 Ejemplos de compuestos vinílicos adecuados son vinilcicloalcanos, tales como vinilciclohexeno (VCH), vinilciclopentano, vinil-2-metilciclohexeno y vinil norbornano, 3-metil-1-buteno, estireno, p-metilestireno, 3-etil-1-hexeno o mezclas de los mismos. VCH se utiliza preferiblemente para la modificación del procatalizador.

Una realización particularmente preferida de la modificación del catalizador comprende las siguientes etapas:

- introducción de un procatalizador de Ziegler-Natta, como se describió anteriormente en el medio de reacción,
- 45 – añadir el cocatalizador y el donante externo
- alimentar un compuesto de vinilo al medio de reacción agitado en una relación en peso de 0,1 a 20, preferiblemente de 0,1 a 10, de compuesto de vinilo/catalizador

- someter el compuesto vinílico a una reacción de polimerización en presencia de dicho procatalizador, co-catalizador y donante externo a una temperatura de 35 a 65°C y,
 - continuar la reacción de polimerización hasta que obtener una concentración máxima del compuesto vinílico sin reaccionar de menos de 2000, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso,
- 5 – obtener un sistema catalizador de Ziegler - Natta modificado que contiene hasta 20 gramos de compuesto vinílico por cada gramo de catalizador sólido.

Preferiblemente, el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado contiene de 1 a 10 gramos de compuesto vinílico por cada gramo de catalizador sólido.

- 10 Los sistemas catalíticos Ziegler-Natta modificados más preferidos contienen 1, 2 o 5 gramos de compuesto vinílico por cada gramo de catalizador sólido.

La modificación del procatalizador Ziegler-Natta se lleva a cabo esencialmente antes de cualquier contacto con el sistema catalizador de metaloceno y por lo tanto antes de cualquier prepolimerización de la mezcla catalítica con el monómero olefínico, es decir, propileno.

- 15 La prepolimerización en el presente documento significa una etapa de proceso convencional, usualmente continua, realizada antes de la etapa o etapas principales de polimerización, en donde el catalizador, en el caso de la invención, la mezcla catalítica, se polimeriza con propileno hasta un grado mínimo de 10 g, preferiblemente de al menos 100 g de polipropileno y más preferiblemente de al menos 500 g de polipropileno por 1 g de mezcla catalítica.

- 20 Mediante la realización de la modificación del catalizador de Ziegler-Natta esencialmente antes de ponerlo en contacto con el sistema catalizador de metaloceno y antes de poner en contacto la mezcla con propileno, se puede asegurar que la reacción de polimerización del compuesto vinílico es completa bajo las condiciones de reacción observadas.

Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315.

Además, este método también se conoce como Tecnología de Nucleación de Borealis (BNT).

- 25 Debido a esta forma ventajosa de modificación del catalizador de Ziegler-Natta es posible llevar a cabo las etapas de polimerización subsiguientes sin la adición de ningún donante externo adicional y cocatalizador adicional a la etapa de prepolimerización y a cualquiera de la etapa o etapas de polimerización subsiguientes, tal como polimerización a granel y/o polimerización en fase gaseosa. Sólo se usa la cantidad de donante externo y cocatalizador usados durante la preparación del catalizador de Ziegler-Natta nucleado.

- 30 Polipropileno catalizado con metaloceno (mcPP):

Este componente se produce por parte del sistema catalizador de metaloceno de la mezcla catalítica.

Tal sistema catalizador de metaloceno comprende un complejo y un activador.

- 35 Tales complejos catalíticos comprenden un compuesto de metal de transición que contiene al menos un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. Preferiblemente, el complejo catalizador contiene dos ligandos de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo puenteados. Además, los ligandos pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos. Ejemplos de compuestos de metaloceno adecuados se dan, entre otros, en los documentos EP 629631, EP 629632, WO 00/26266, WO 02/002576, WO 02/002575, WO 99/12943, WO 98/40331, EP 776913, EP 1074557 y WO 99/42497.

- 40 Los catalizadores de metaloceno se utilizan junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos alquilo metálicos y especialmente compuestos alquilaluminio conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados utilizados con catalizadores de metaloceno son oxi-compuestos de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

De acuerdo con la presente invención, preferiblemente catalizadores de metaloceno de fórmula (VI)

- 45
$$R_n(Cp')_2MX_2 \quad (VI)$$

en donde

"M": es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

Cada "X": es independientemente un σ ligando aniónico monovalente,

5 Cada "Cp" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado entre el grupo constituido por ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos coordinados al metal de transición (M),

"R": es un grupo puente bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n": es 1 o 2, preferiblemente 1,

se usan para preparar el componente de polipropileno catalizado con mc.

10 Un sistema catalizador sólido que comprende el metalloceno de fórmula (VI) adecuado para preparar el componente de polipropileno catalizado con mc, tiene una superficie inferior a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y más preferiblemente inferior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$, que es el límite de medición más bajo. El área superficial de acuerdo con esta invención se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3663 (N_2).

15 Alternativamente o adicionalmente, se aprecia que dicho sistema catalizador sólido tiene una porosidad inferior a $1,30 \text{ mL/g}$ y más preferiblemente menor que $1,00 \text{ mL/g}$. La porosidad se ha medido de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N_2). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N_2).

20 Además, dicho sistema catalítico sólido tiene típicamente un tamaño medio de partícula no superior a $500 \mu\text{m}$, es decir, preferiblemente en el intervalo de 2 a $500 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 5 a $200 \mu\text{m}$. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partícula sea inferior a $80 \mu\text{m}$, aún más preferiblemente inferior a $70 \mu\text{m}$. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a $70 \mu\text{m}$, o incluso de 10 a $60 \mu\text{m}$.

Como se estableció anteriormente, el metal de transición (M) es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

25 El término "ligando σ " se entiende en toda la descripción en una forma conocida, es decir, un grupo unido al metal a través de un enlace sigma. Por lo tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o seleccionados del grupo que consiste en un grupo R' , OR' , SiR'_3 , OSiR'_3 , OSO_2CF_3 , OCOR' , SR' , NR'_2 o PR'_2 en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo, de 1 a 20 átomos de carbono, alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, alquino de 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono, arilalqueno de 8 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, cíclico o acíclico en el que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16 . En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y también halógeno, tal como Cl, o metilo o bencilo.

30

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

35 El(los) ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, alquino de 2 a 20 átomos de carbono, Cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono tal como cicloalquilo de 5 a 20 átomos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido con cicloalquilo de 5 a 20 átomos de carbono, en donde el residuo de cicloalquilo está sustituido por alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono que contiene 1 , 2 , 3 o 4 heteroátomos en la fracción del anillo, heteroarilo de 6 a 20 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_2$ o $-\text{NR}''_2$, cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, alquino de 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono o arilo de 6 a 20 átomos de carbono) o, por ejemplo, en el caso de $-\text{NR}''_2$, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que ellos están unidos.

40

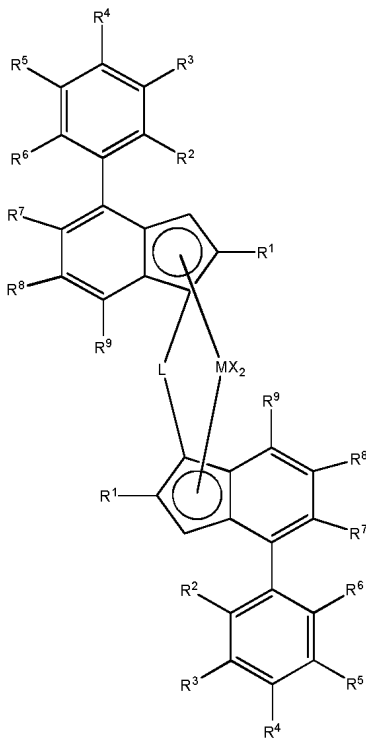
45

Además, "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos siendo independientemente átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O) o bien cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, tri(alquil de 1 a 20 átomos de carbono) sililo, tri(alquil de 1 a 20 átomos de carbono) siloxi y más preferiblemente "R" es un átomo puente tal como por ejemplo, $-\text{SiR}'''_2$ – en donde cada R es independientemente alquilo de 1 a 20

50

átomos de carbono, alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, alquino de 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo o arilalquilo, o un residuo de tri(alquil de 1 a 20 átomos de carbono)sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo que forma puente con Si.

- 5 En una realización preferida, el catalizador de metalloceno, es decir el compuesto de metal de transición, tiene la fórmula (VII)



en donde

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

- 10 (X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferiblemente aquellos como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), siendo el primero especialmente preferido,

- 15 R¹: son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales a, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono y arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

- 20 preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, preferiblemente iguales a, y son hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales a, y son alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado,

- 25 R² a R⁶ son iguales a o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono y arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, y son hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, y son alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado,

- 30 R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos

de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 ,

5 en donde

10 R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono y arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o

R^7 y R^8 siendo opcionalmente parte de un sistema anular carbonado de 4 a 20 átomos de carbono junto con los carbonos del indenilo a los cuales están unidos, preferiblemente un anillo de 5 átomos de carbono, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

15 R^9 : son iguales a o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, OR^{10} , y SR^{10} , preferiblemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en donde R^{10} se define como más adelante,

20 L: es un grupo bivalente que forma puente entre los dos ligandos indenilo, siendo preferiblemente una unidad $\text{C}_2\text{R}^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en donde,

25 R^{11} : se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono insaturado ramificado, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, Arilo de 6 a 20 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono, o arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ o SiPh_2 , en donde C_6H_{11} es ciclohexilo.

30 Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (VII) es simétrico en C_2 o pseudosimétrico en C_2 . En cuanto a la definición de simetría, se hace referencia a Resconi y colaboradores, Chemical Reviews, 2000, vol. 100, Nº 4, 1263 y las referencias citadas en este documento.

35 Preferiblemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de 1 a 10 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 10 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 10 átomos de carbono saturado ramificado, alquilo de 1 a 10 átomos de carbono insaturado ramificado y arilalquilo de 7 a 12 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente los residuos R^1 son iguales a o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo 1 a 6 átomos de carbono saturado lineal, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono insaturado lineal, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono saturado ramificado, Alquilo de 1 a 6 átomos de carbono insaturado ramificado y arilalquilo de 7 a 10 átomos de carbono. Aún más preferiblemente los residuos R^1 son iguales a o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

40 Preferiblemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales a o diferentes entre sí y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono saturado lineal o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono saturado ramificado. Incluso más preferiblemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales a o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo.

45 Preferiblemente, R^7 y R^8 son iguales a o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida, R^7 se selecciona de OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es terc-butilo.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil) zirconio de rac-metil(ciclohexil)silanodilo.

50 Preferiblemente dicho sistema catalítico sólido comprende adicionalmente un cocatalizador que comprende un elemento del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador comprende un compuesto de Al.

Ejemplos de tales cocatalizadores son compuestos de órganoaluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

5 Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, se pueden usar como el único compuesto en el cocatalizador o junto con otro(s) compuesto(s) cocatalizador(es). Por lo tanto, además o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir, los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos cocatalizadores que forman complejos catiónicos, como los compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están comercialmente disponibles o se pueden preparar de acuerdo con la literatura de la técnica anterior. Preferiblemente, sin embargo, en la fabricación del sistema catalítico sólido sólo se emplean compuestos de Al como cocatalizador.

En particular, los cocatalizadores preferidos son los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos de 1 a 10 átomos de carbón, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO).

10 Preferiblemente, el compuesto de órgano-zirconio de fórmula (VI) o (VII) y el cocatalizador del sistema catalizador sólido representan al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 95% en peso del sistema catalizador sólido. Por lo tanto, se apreciará que el sistema catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir que no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, tal como por ejemplo sílice, alúmina o $MgCl_2$ o material polimérico poroso, que es o bien comúnmente utilizado en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no está soportado sobre un soporte externo o material portador. Como consecuencia de ello, el sistema catalizador sólido está autosoportado y tiene un área de superficie bastante baja.

20 En una realización, el sistema catalizador sólido de metaloceno se obtiene mediante tecnología de emulsión/solidificación, cuyos principios básicos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 03/051934 y WO2006/069733.

Por lo tanto, el sistema catalizador sólido está preferiblemente en forma de partículas de catalizador sólido, obtenible por un proceso que comprende las etapas de

- a) preparar una solución (A) de uno o más componentes catalizadores en un disolvente (A');
 25 b) dispersar dicha solución (A) en un segundo disolvente (B) para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes catalíticos están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
 c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

30 El término "solución" en toda la presente solicitud indica que dos o más sustancias están mezcladas homogéneamente. Al menos una de las sustancias es un disolvente en el que se disuelven las otras sustancias (los solutos). En la presente invención el disolvente de la solución (A) es el disolvente (A') como se define con más detalle a continuación, mientras que los solutos de la solución (A) son al menos el metaloceno de fórmula (VII) y el cocatalizador.

35 Una "emulsión" de acuerdo con esta invención es una mezcla de dos sustancias líquidas. Una sustancia (la fase dispersa) se dispersa en la otra (la fase continua) como gotitas. En la presente solicitud, la fase continua es el disolvente (B) y la fase dispersa (en forma de gotitas) es la solución (A) que contiene los componentes del catalizador.

40 El disolvente (A') de la presente invención es un disolvente que disuelve los componentes del sistema catalizador, es decir al menos el compuesto de metal de transición de fórmula (VII) y el cocatalizador. Preferiblemente, el disolvente (A') es un disolvente orgánico (A'). Aún más preferiblemente, el disolvente orgánico (A') se selecciona del grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático (como tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y/o xileno) e hidrocarburo halogenado. El tolueno se prefiere en particular como disolvente (A') para formar la solución (A) con los componentes del sistema catalizador.

45 El disolvente (B) puede ser un solo disolvente o una mezcla de diferentes disolventes, en donde la solución (A) forma la fase dispersa. El disolvente (B) puede ser inmiscible con la solución (A) al menos en las condiciones (por ejemplo temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión (b).

El término "inmiscible con la solución (A)" significa que el disolvente (B) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no totalmente miscible con la solución de la fase dispersa (A).

50 Preferiblemente, dicho disolvente (B) es inerte en relación con los compuestos del sistema catalizador a producir. El término "inerte en relación con los compuestos" significa aquí que el disolvente (B) de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta reacción química con ningún compuesto formador del sistema

5 catalítico o compuesto formador del precursor del sistema catalítico (por ejemplo, el compuesto de metal de transición de Fórmula (VII) y el cocatalizador). De este modo, las partículas sólidas del sistema catalizador o cualquier precursor del mismo se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan de la fase dispersa, es decir, se proporcionan a la emulsión en la solución (A) dispersada en el disolvente que forma la fase continua (B) .

10 Se prefiere que los compuestos del sistema catalítico usados para formar el sistema catalizador sólido (por ejemplo, el compuesto de metal de transición de fórmula (VII) y el cocatalizador), no sean solubles en el disolvente (B). Preferiblemente, dichos compuestos del sistema catalizador (por ejemplo, el metaloceno de fórmula (VII) y el cocatalizador) son esencialmente insolubles en dicho disolvente (B) de formación de fase continua. El sistema catalizador solidificado es también insoluble en la mezcla de (B) y (A').

15 De acuerdo con ello, el disolvente inmiscible (B) comprende preferiblemente un disolvente orgánico halogenado, en particular un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado del mismo con adición de un grupo funcional, aún más preferiblemente el disolvente inmiscible (B) comprende un hidrocarburo semi, altamente o perfluorado y/o un derivado del mismo con adición de un grupo funcional. Como se utiliza a lo largo de la presente invención, la frase "semi fluorado" define un compuesto en el que los átomos de flúor constituyen al menos un tercio pero no más de la mitad de los sustituyentes no carbonados, preferiblemente de los hidrógenos, sobre los átomos de carbono en el molécula. Por otra parte, la frase "altamente fluorado" se refiere generalmente a un compuesto en el que los átomos de flúor constituyen más de la mitad, pero no la totalidad de los sustituyentes no carbonados, preferiblemente de los hidrógenos, sobre los átomos de carbono de la molécula. Los hidrocarburos perfluorados o hidrocarburos perhalogenados se refieren a aquellos que tienen todos los sustituyentes no carbonados, preferiblemente todos los hidrógenos, sobre átomos de carbono sustituidos con flúor, respectivamente. Se prefiere en particular, que dicho disolvente inmiscible (B) comprenda, es decir, consista en un perfluorohidrocarburo o un derivado con adición de un grupo funcional del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos de 3 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos de 4 a 40 átomos de carbono, particularmente preferidos perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano), perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

25 La definición de hidrocarburo semi-perfluorado, altamente perfluorado y perfluorado es igualmente aplicable para los hidrocarburos semi-halogenados, altamente halogenados y perhalogenados.

30 Estos disolventes (B) (fluorados) son químicamente muy inertes y son disolventes muy pobres para compuestos polares tales como para el disolvente (A) y los compuestos del sistema catalítico (por ejemplo, el compuesto de metal de transición de fórmula (VII) y el cocatalizador). Por consiguiente, los compuestos reactivos (por ejemplo, el compuesto de metal de transición de fórmula (VII) y el cocatalizador) pueden mantenerse dentro de la fase de gotita de modo que no se produzcan reacciones relevantes en la fase continua, lo que empeoraría la morfología de las partículas del sistema catalítico solidificado.

35 Debido a las anteriores malas propiedades disolventes del disolvente (B), la "forma de gotita" de los compuestos del sistema catalizador permanece incluso si el disolvente (A) usado inicialmente se elimina durante la solidificación, por ejemplo, calentando el sistema.

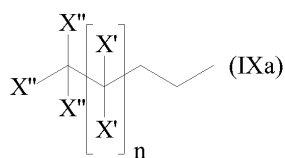
40 Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi o multifásico, como se conoce en la técnica. Se puede usar un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador.

45 El agente emulsionante puede ser por ejemplo un tensoactivo a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpido con (a) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-fluorados, altamente fluorados o perfluorados como es conocido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante reacción de un precursor tensoactivo con un compuesto de la solución catalizadora. Dicho precursor tensoactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C_{1-n} altamente fluorado (adecuadamente de 4 a 30 átomos de carbono o de 5 a 15 átomos de carbono), (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorados), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el tensoactivo "real".

50 Una clase posible adicional de tensoactivos adecuados comprende

(i) al menos un compuesto (SP) de fórmula (VIII) y/o



en donde

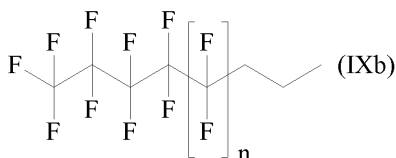
X: es halógeno, más preferiblemente F,

5 X' es alquilo de 2 a 20 átomos de carbono o halógeno, es preferiblemente n-alquilo de 2 a 20 átomos de carbono o F, más preferiblemente es F,

X'': es halógeno, más preferiblemente es F,

n: es 0 a 30, preferiblemente 1 a 25, lo más preferiblemente 5 a 20.

En una realización especialmente preferida el residuo "R1" del compuesto (SP) de fórmula (VIII) tiene la fórmula (IXb)

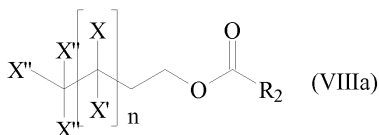


10

en donde

n es 5 a 30, más preferiblemente 5 a 20.

Teniendo en cuenta la información anterior, el compuesto (SP) tiene preferiblemente la fórmula (VIIIa)



15 en donde

R₂ es un grupo -CR₃ = CH₂, en donde

R₃ se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, preferiblemente H o metilo,

X: es F,

20 X' es alquilo de 2 a 20 de átomos de carbono o halógeno, es preferiblemente n-alquilo de 2 a 20 de átomos de carbono o F, más preferiblemente F,

X'': es halógeno, más preferiblemente es F,

n: es 0 a 30, preferiblemente 1 a 25, lo más preferiblemente 5 a 20.

Por lo tanto, en una realización, el residuo R₂ del compuesto (SP) de fórmula (VIIIa) es -CH = CH₂.

Por lo tanto, en una realización preferida, el compuesto (SP) es preferiblemente de fórmula (VIIIb)

sistema catalizador será de 5 a 100°C, preferiblemente de 10 a 80°C, más preferiblemente de 20 a 80°C, por ejemplo 40 a 70°C.

5 En una realización preferida, el cambio de temperatura se obtiene mediante la exposición de la emulsión a un entorno que tiene una temperatura diferente. Preferiblemente, el ambiente al cual se expone la emulsión es más caliente que la emulsión. Por lo tanto, preferiblemente, el ambiente al cual se expone la emulsión tiene una temperatura que es al menos de 10 a 150°C, preferiblemente de 20 a 120°C, más preferiblemente de 30 a 100°C, por ejemplo, 50 a 80°C, tal como aproximadamente 70°C superior que aquella de la emulsión. Sin embargo, la temperatura debe estar por debajo del punto de ebullición de los disolventes. Como se ha mencionado anteriormente, en un procedimiento particularmente preferido la emulsión se puede preparar a baja temperatura y/o enfriarse para aumentar la diferencia de temperatura entre la emulsión y el medio al que está expuesto.

10 En un procedimiento particularmente preferido de la invención el ambiente que tiene una temperatura diferente comprende un líquido, en el que el catalizador es sustancialmente insoluble, por lo que el calor se transfiere por convección. Durante la solidificación, la emulsión se pone preferiblemente en contacto con un gran exceso de dicho líquido, con el fin de conseguir un transporte de calor convectivo rápido y, por lo tanto, un rápido calentamiento de la emulsión, que conduce a la extracción eficaz del disolvente de la fase catalizadora (gotitas de catalizador) al líquido receptor y por lo tanto a una solidificación eficaz. Como resultado, se obtiene una dispersión/suspensión de catalizador sólida. Esta dispersión es mucho más estable en comparación con la emulsión y, por tanto, es fácil de manejar en cualquier etapa adicional de manipulación o transporte.

15 Los medios particularmente preferidos para uso como el líquido que cambia la temperatura, incluyen los usados como la fase continua en la etapa (b), es decir el disolvente (B), del procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria. Todavía más preferiblemente el medio usado como líquido que cambia la temperatura es el mismo disolvente usado en la etapa (b), es decir el disolvente (B). Los medios preferidos incluyen por lo tanto perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluoro(metilciclohexano), perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) y perfluorooctano.

20 Las partículas de catalizador sólido que se obtienen por la etapa de solidificación pueden separarse y recuperarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica a partir de la suspensión. Por ejemplo, la suspensión puede filtrarse. Otros métodos comúnmente conocidos para aislar son decantación, centrifugación y flotación. El sistema catalizador puede opcionalmente lavarse y/o secarse para eliminar cualquier residuo de disolvente presente en las partículas. El lavado y/o el secado de las partículas de catalizador se puede llevar a cabo de cualquier manera convencional en la técnica.

25 Para detalles adicionales, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, métodos de formación de emulsión, agente emulsionante y métodos de solidificación, se hace referencia por ejemplo a la solicitud internacional de patente WO 03/051934.

30 La totalidad o parte de las etapas de preparación pueden realizarse de una forma continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizadores sólidos, preparados mediante el procedimiento de emulsión/solidificación. Los componentes del catalizador descritos anteriormente se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

35 Para la preparación de las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención, se mezcla el sistema catalizador de Ziegler-Natta (ZN) descrito anteriormente con el sistema catalizador de metaloceno descrito anteriormente (mc).

La relación en peso de los catalizadores utilizados está en el intervalo de 5:95 a 40:60 (% en peso de ZN:% en peso de mc), preferiblemente 8:92 a 35:65 (% en peso de ZN:% en peso de mc).

Estos dos sistemas de catalizador se pueden mezclar juntos sin perturbar la química del catalizador o cualquier clase de efecto de desactivación.

40 La mezcla puede realizarse ya sea en un tanque de mezcla de catalizador en suspensión de aceite o simplemente antes del contacto del catalizador con propileno. En el segundo caso, ambos catalizadores se alimentan simultáneamente pero por separado, por ejemplo con bombas de alimentación separadas desde tanques de alimentación separados, a la primera etapa de polimerización, que puede ser una etapa de prepolimerización o, si no se realiza una etapa de prepolimerización, se realiza una etapa de polimerización en fase gaseosa o a granel.

45 La mezcla de catalizadores se puede utilizar en un proceso de polimerización de una o varias etapas de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 para preparar las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención.

Se puede utilizar cualquier método para polimerización de propileno, por ejemplo -en fase gaseosa, fase a granel o en suspensión, polimerización en solución o cualquier combinación de las mismas- que se conoce para la polimerización de propileno y opcionalmente un comonómero en combinación con la mezcla catalítica, como se describió anteriormente.

- 5 La polimerización puede ser un proceso de polimerización en una etapa o en dos o múltiples etapas, llevado a cabo en al menos un reactor de polimerización. Para procesos de dos o múltiples etapas, se pueden utilizar diferentes combinaciones, por ejemplo, procesos en fase gas-gas, fase en suspensión-suspensión, fase en suspensión-gas; la polimerización en fase suspensión-gas es una de las preferidas. Cualquier tipo de polimerización como se enumeró anteriormente es posible, sin embargo, el proceso en suspensión es uno de los preferidos para procesos de una etapa.

Además de la polimerización real, la configuración del proceso puede comprender cualquiera de los reactores previos o posteriores.

Preferiblemente, la primera etapa para producir las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención es una etapa de prepolimerización (a).

- 15 La prepolimerización puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor de polimerización de operación continua. Los reactores adecuados son reactores de tanque agitado continuos (CSTR), un reactor de bucle o un reactor compartido tal como se divulga en los documentos WO 97/33920 o WO 00/21656 o se puede usar una cascada de dos o más reactores.

- 20 Aunque la prepolimerización se puede llevar a cabo en una polimerización en suspensión o en una polimerización en fase gaseosa, se prefiere llevar a cabo la prepolimerización como una polimerización en suspensión, más preferiblemente en un reactor de prepolimerización de bucle.

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con cantidades menores de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en el mismo.

- 25 La prepolimerización se lleva a cabo en un reactor de operación continuo con un tiempo de residencia promedio de 5 minutos hasta 90 minutos. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio está en el intervalo de 10 a 60 minutos y más preferiblemente en el intervalo de 15 a 45 minutos.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

- 30 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida y generalmente se selecciona de tal manera que la presión sea mayor que o igual a la presión en la polimerización posterior. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo de 30 a 70 bares.

- 35 En el caso de que se lleve a cabo una etapa de prepolimerización, se introduce toda la mezcla catalizadora en la etapa de prepolimerización.

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

- 40 Se puede introducir una pequeña cantidad de comonómero (etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono). La cantidad de comonómero es inferior al 5% en peso con el fin de evitar la aparición de partículas adhesivas que son causadas por la cristalinidad reducida del prepolímero en las partículas del catalizador prepolimerizadas.

- 45 Los reactivos, mezcla catalizadora, propileno, comonómero, aditivos y similares, se pueden introducir en la reacción prepolimerización o al reactor de forma continua o intermitente. Se prefiere la adición continua para mejorar la estabilidad del proceso. El catalizador prepolimerizado se puede retirar de la reacción o el reactor de prepolimerización de manera continua o intermitente. Nuevamente se prefiere un retiro continuo.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de los conocimientos de un experto en la técnica.

La siguiente etapa del proceso para producir composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una etapa (b) de polimerización de fase en suspensión.

5 La polimerización en suspensión es preferiblemente denominada polimerización a granel. Por "polimerización a granel" se entiende un proceso donde se lleva a cabo la polimerización en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, como lo sabe un experto en la técnica, los monómeros utilizados en la producción comercial nunca son puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta 5% de propano como impureza. A medida que se consume el propileno en la reacción y también se recicla del efluente de reacción nuevamente hacia la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse, y por lo tanto el medio de reacción puede contener hasta 40% en peso de otros compuestos diferentes al monómero. Se entiende, sin embargo, que tal proceso de polimerización está aún dentro del significado de "polimerización a granel", como se definió anteriormente.

10 La temperatura en la polimerización en suspensión es típicamente de 50 a 110°C, preferiblemente de 60 a 100°C y en particular de 65 a 95°C. La presión es de 1 a 150 bares, preferiblemente de 10 a 100 bares. En algunos casos puede ser preferible llevar a cabo la polimerización a una temperatura que sea más alta que la temperatura crítica de la mezcla de fluidos que constituye la fase de reacción y a una presión que es más alta que la presión crítica de dicha mezcla de fluidos. Tales condiciones de reacción se denominan a menudo como "condiciones supercríticas". La frase "fluido supercrítico" se usa para denotar un fluido o mezcla de fluidos a temperatura que exceden la temperatura y presión críticas de dicho fluido o mezcla de fluidos.

15 La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en un reactor de bucle. En tales reactores la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado utilizando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

20 El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En una realización, el tiempo de residencia en el reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa generalmente será de 1 a 8 horas.

25 La suspensión puede retirarse del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferida de retiro intermitente es el uso de patas de sedimentación donde se permite que la concentración de sólidos de la suspensión aumente antes de retirar un lote de la suspensión concentrada del reactor. El uso de patas de sedimentación se divulga, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. El retiro continuo se divulga, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y EP-A-1860125. El retiro continuo puede combinarse con un método de concentración adecuado, como se divulga en los documentos EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

30 En la etapa de polimerización en suspensión se pueden introducir también otros componentes como se conoce en la técnica. Por lo tanto, se añade hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. También se pueden introducir aditivos de proceso en el reactor para facilitar la operación estable del proceso.

35 Si la etapa de polimerización en suspensión es seguida por etapas de polimerización en fase gaseosa, se prefiere realizar la suspensión directamente en la zona de polimerización en fase gaseosa sin una etapa rápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

El producto de reacción de la polimerización en fase en suspensión, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor de bucle, se transfiere luego opcionalmente a un reactor posterior de fase gaseosa.

40 Por lo tanto, la tercera etapa opcional del proceso para producir composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una etapa (c) de polimerización en fase gaseosa.

45 La polimerización en fase gaseosa puede llevarse a cabo en reactores de lecho fluidizado, en reactores de lecho fluidizado rápido o en reactores de lecho sedimentado o en cualquier combinación de éstos. Cuando se utiliza una combinación de reactores, entonces el polímero se transfiere desde un reactor de polimerización a otro. Además, una parte o todo el polímero de una etapa de polimerización puede ser retornarse a una etapa previa de polimerización.

Lecho fluidizado:

En un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene típicamente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de una rejilla de fluidización.

5 El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, comonómero(s) eventual(es), controladores de crecimiento de cadena eventuales o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas está distribuido uniformemente sobre el área superficial de la sección transversal de la cámara de entrada, se puede equipar la tubería de entrada con un
10 elemento divisor de flujo como se conoce en la técnica, por ejemplo, documentos US-A-4933149 y EP-A-684871. Uno o más de los componentes antes mencionados se pueden añadir continuamente al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por reacción o retiro de producto.

15 A partir de la cámara de entrada, el flujo de gas se hace pasar hacia arriba a través de una rejilla de fluidización dentro del lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área de sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede ser dispuesta para establecer una corriente de gas que barra a lo largo de las paredes del reactor, como se divulga en el documento WO-A-2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se describen, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Una visión general se da en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

20 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de lo contrario no se produciría fluidización. Por otra parte, la velocidad del gas sería inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que de lo contrario el lecho entero sería arrastrado con el gas de fluidización. La velocidad de fluidización mínima y la velocidad de inicio del transporte neumático se pueden calcular cuando se conocen las
25 características de las partículas mediante la práctica de ingeniería común. Se da una visión general, entre otros en Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986.

30 Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene la mezcla activa de catalizador, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas es calentado por el calor de reacción.

35 El gas de fluidización que no ha reaccionado se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura donde una parte de él se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y sus variaciones se describen, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación a la corriente de gas de reciclado, como se describe en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan al menos parcialmente en el enfriador.
40

45 A continuación, el gas se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos frescos en la corriente del gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y el retiro del producto. Se sabe generalmente analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener la composición constante. La composición real se determina por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

El producto polimérico puede ser retirado del reactor de fase gaseosa ya sea de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos métodos. El retiro continuo se divulga, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. El retiro intermitente se divulga, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

50 La parte superior del reactor en fase gaseosa puede incluir la así llamada zona de desacoplamiento. En una zona de este tipo se aumenta el diámetro del reactor para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se transportan desde el lecho con el gas de fluidización vuelvan a sedimentarse en el lecho.

55 El nivel del lecho se puede observar mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre el fondo del reactor y una altura específica del lecho se puede registrar sobre toda la longitud del reactor y el nivel del lecho se puede calcular sobre la base de los valores de diferencia de presión. Dicho cálculo

proporciona un nivel promedio de tiempo. También es posible utilizar sensores ultrasónicos o sensores radiactivos. Con estos métodos pueden obtenerse niveles instantáneos, que, por supuesto, pueden promediarse a lo largo del tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

- 5 También se puede(n) introducir agente(s) antiestático(s) en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los métodos para usarlos se describen, entre otros, en los documentos US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Son habitualmente compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se encuentra en el documento EP-A-707513.

- 10 Típicamente, el reactor de polimerización en lecho fluidizado se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente de 65 a 90°C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bares, preferiblemente de 15 a 30 bares.

Lecho fluidizado rápido:

- 15 La polimerización también puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fluidizado rápido. En tal reactor, la velocidad del gas de fluidización excede la velocidad de inicio del transporte neumático. Entonces todo el lecho es transportado por el gas de fluidización. El gas transporta las partículas de polímero a un dispositivo de separación, tal como un ciclón, donde el gas se separa de las partículas de polímero. El polímero se transfiere a una zona de reacción subsiguiente, tal como un lecho sedimentado o un lecho fluidizado u otro reactor de lecho fluidizado rápido. El gas, por otra parte, es comprimido, enfriado y reciclado al fondo del reactor de lecho fluidizado rápido. En una realización de este tipo, el polímero se transfiere desde el tubo ascendente (que funciona en modo fluidizado rápido) al tubo descendente (que funciona como lecho sedimentado, como se explica más adelante) y el gas de fluidización es dirigido luego a compresión y enfriamiento como se describió anteriormente. La combinación de lecho fluidizado rápido y lecho sedimentado se describe, entre otros, en los documentos WO-A-97/04015, WO-A-2006/022736 y WO-A-2006/120187.

- 25 Típicamente, el reactor de polimerización en lecho fluidizado se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente de 65 a 90°C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bares, preferiblemente de 15 a 30 bares.

Lecho sedimentado:

- 30 La polimerización también puede realizarse en un lecho sedimentado. En el lecho sedimentado, el polímero fluye hacia abajo en forma de flujo de tapón en un entorno que contiene componentes reactivos en fase gaseosa. El polvo de polímero se introduce en el lecho desde la parte superior desde donde fluye hacia abajo debido a la gravedad.

- 35 Los reactivos, tales como hidrógeno, monómero y comonomeros, se pueden introducir en cualquier punto del reactor. Sin embargo, cuando el gas fluye hacia arriba, su velocidad no debe exceder la velocidad de fluidización mínima, ya que de otro modo no se obtendría flujo descendente del polvo. También se prefiere tener un regulador de gas en la parte superior del reactor de modo que el gas de reacción de las zonas de polimerización anteriores contenidas en el polvo del polímero sean retiradas en la medida de lo posible.

La temperatura del lecho sedimentado puede controlarse ajustando la temperatura y la relación del reactivo y/o los gases inertes introducidos en la zona del lecho sedimentado.

- 40 La zona de polimerización en lecho sedimentado se combina preferiblemente con una zona de polimerización de lecho fluidizado o una zona de reacción de lecho fluidizado rápido. De este modo, el polímero se introduce en la parte superior de la zona de lecho sedimentado desde una zona de lecho fluidizado o una zona de lecho fluidizado rápido. El polímero se retira del fondo de la zona de polimerización de lecho sedimentado y se recicla en la zona de polimerización en lecho fluidizado o en la zona de polimerización en lecho fluidizado rápido. La polimerización en lecho sedimentado se describe, entre otros, en los documentos EP-A-1633466, EP-A-1484343 y WO-A-97/04015.

- 45 Típicamente, el reactor de polimerización en lecho sedimentado funciona a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente de 65 a 90°C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bares, preferiblemente de 15 a 30 bares.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en la suspensión, preferiblemente en reactor de bucle, y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

Los procesos multietapa preferidos son procesos en fase suspensión-gas, tales como los desarrollados por Borealis y conocidos como la tecnología Borstar®. En este sentido, se hace referencia a los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315.

Un proceso adicional adecuado en fase de suspensión-gas es el proceso Spheripol® de LyondellBasell.

- 5 Por lo tanto, en una realización preferida, la presente invención se refiere también a un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14 para preparar una composición de homopolímero o copolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado con Ziegler-Natta (znPP) y un Polipropileno catalizado con metaloceno (mcPP), que comprende las etapas de
- 10 (i) añadir una mezcla catalítica de un sistema catalizador Ziegler-Natta y un sistema catalizador de metaloceno en una proporción en peso en el intervalo de 5:95 a 40:60, preferiblemente en el intervalo de 8:92 a 35:75 a un reactor de prepolimerización,
- (ii) prepolimerizar la mezcla catalítica con propileno y opcionalmente un etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono, para obtener un producto prepolimerizado,
- (iii) transferir el producto prepolimerizado a un reactor de suspensión,
- 15 (iv) polimerizar adicionalmente propileno y opcionalmente un comonómero de etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de producto prepolimerizado,
- (v) opcionalmente transferir el producto del reactor de suspensión en un reactor de fase gaseosa
- (vi) opcionalmente polimerizar además propileno y opcionalmente un comonómero de etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de dicho producto del reactor en suspensión y
- 20 (vii) recuperar el homopolímero o copolímero de propileno producido después de la etapa (iv) o (vi) para procesamiento adicional,
- por lo que la mezcla catalítica utilizada comprende
- (a) 5 a 40% en peso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende
- (a₁) un procatalizador de Ziegler-Natta
- 25 (a₂) un cocatalizador y
- (a₃) un donante externo,
- estando el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado con un compuesto vinílico de fórmula (V) CH₂=CH-CHR⁷R⁸, en donde R⁷ y R⁸ juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono y
- 30 (b) 95 a 60% en peso de un sistema catalítico de metaloceno que comprende
- (b₁) un compuesto de metaloceno de fórmula (VI)
- $$R_n(Cp')_2MX_2 \quad (VI)$$
- en donde
- "M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),
- 35 Cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,
- Cada "Cp" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),
- "R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n" es 1 o 2, preferiblemente 1 y

(b₂) un cocatalizador.

Además, la invención se refiere al uso de acuerdo con la reivindicación 15 de una mezcla catalítica que comprende

(a) 5 a 40% en peso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende

5 (a₁) un procatalizador de Ziegler-Natta

(a₂) un cocatalizador y

(a₃) un donante externo,

10 estando el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado con un compuesto vinílico de fórmula (V) CH₂=CH-CHR⁷R⁸, en donde R⁷ y R⁸ juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono y

(b) 95 a 60% en peso de un sistema catalítico de metalloceno que comprende

(b₁) un compuesto de metalloceno de fórmula (VI)



en donde

15 "M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

Cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

Cada "Cp" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

20 "R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n" es 1 o 2, preferiblemente 1 y

(b₂) un cocatalizador

25 para la producción de una composición de homopolímero o copolímero de propileno que está en una mezcla de reactor *in situ* de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por metalloceno (mcPP), estando dicha composición de homopolímero o copolímero de propileno dotada de las siguientes características:

a) un MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 a 500 g/10 min,

b) un contenido de comonomero (determinado con FTIR) en el intervalo de 0,0 a 8,0% en peso,

30 c) solubles en xileno en frío (XCS) determinados a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427 de menos del 10,0% en peso,

d) en el caso de homopolímeros de propileno con elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) medidos por RMN¹³C mayor al 90%

e) una temperatura de fusión T_m medida por DSC entre 135°C a 170°C y

f) una temperatura de cristalización T_c medida por DSC entre 100°C y 135°C,

35 g) en el caso de copolímeros de propileno con una aleatoriedad medida por FTIR superior al 95%.

Sorprendentemente, las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención muestran un excelente equilibrio de fluidez, rigidez y turbidez en comparación con las mezclas físicas de polipropilenos catalizados por metalloceno y polipropilenos catalizados por Ziegler-Natta o de polipropilenos catalizados por metalloceno y polipropilenos catalizados por Ziegler-Natta únicamente.

5 Parte experimental:

1. Métodos

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos siguientes a menos que se defina lo contrario.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de RMN

10 Se utilizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, regio-regularidad y contenido de comonómero de los polímeros.

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se registraron en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que opera a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de prueba de temperatura extendido de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125°C usando gas nitrógeno para toda la neumática.

Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de la inserción dentro del imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) t443; Busico, V. Cipullo, R., Mónaco, G, Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación estándar de un solo pulso utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol Rapid Commun., 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) eventos transitorios por espectro

Para los copolímeros de etileno-propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 mL de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetato de acetilo cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque de calor, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Después de la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y cuantificación cuantitativamente necesaria del contenido preciso de etileno. Se empleó un pulso estándar único de excitación sin NOE, usando un ángulo agudo optimizado, un retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R. Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol, Rapid Commun., 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 6144 (6k) de eventos transitorios por espectro.

Se procesaron espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas de computador patentados.

40 Para los copolímeros de etileno-propileno, todos los desplazamientos químicos fueron indirectamente referenciados al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente con los elementos pentavalentes isotácticos de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

45 Se observaron las señales característicos correspondientes a los regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253, Wang, WJ, Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157, Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950) o al comonómero.

Se cuantificó la distribución de tacticidad mediante la integración de la región metilo entre 23,6 - 19,7 ppm corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las estéreo secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443, Busico, V., Cipullo, R., Mónaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regio defectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió restando del regio defecto representativo y las integrales del comonomero de las regiones integrales específicas de las estéreo secuencias.

- 5 Se determinó la isotacticidad a nivel de los elementos pentavalentes y se reportó como el porcentaje de secuencias de elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) con respecto a todas las secuencias de elementos pentavalentes:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los elementos pentavalentes})$$

La presencia de regio defectos 2,1-eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo en 17,7 y 17,2 ppm y confirmada por otros sitios característicos.

- 10 Las señales características correspondientes a otros tipos de regio defectos no fueron observadas (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de regio defectos 2,1-eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos en 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8})/2$$

- 15 La cantidad de propeno insertado primario 1,2 se cuantificó con base en la región metilo con la corrección llevada a cabo para los sitios incluidos en esta región no relacionados con inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario y todos los otros regio defectos presentes:

- 20
$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

Se cuantificó el porcentaje molar de regio defectos 2,1-eritro con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e}/P_{\text{total}})$$

Para los copolímeros se observaron las señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

- 25 Con los regio defectos también observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253, Wang, W.J., Zhu, S. Macromolecules 33 (2000), 1157, Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950), se requirió corrección por la influencia de tales defectos sobre el contenido de comonomero.

- 30 La fracción molar de etileno en el polímero se cuantificó utilizando el método de Wang y colaboradores, (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral de espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquiridos utilizando condiciones definidas. Este método se escogió por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para detectar la presencia de regio defectos cuando fuera necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenido de comonomero.

- 35 La incorporación de porcentaje molar de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

La incorporación del porcentaje en peso de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + (((1-fE) * 42,08)))$$

- 40 La distribución de la secuencia del comonomero al nivel del elemento trivalente se determinó utilizando el método de Kakugo y colaboradores (Kakugo, M., Naito, y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982), 1150) mediante la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

adquiridos usando condiciones definidas. Este método se escogió por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

- 5 El porcentaje molar de una secuencia de elementos trivalentes del comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar determinada por el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$\text{XXX} [\% \text{ en moles}] = 100 * f_{\text{XXX}}$$

- 10 La incorporación de la fracción molar de comonomero en el polímero, como se determinó a partir de la distribución de la secuencia de comonomero a nivel del elemento trivalente, se calculó a partir de la distribución del elemento trivalente utilizando relaciones necesarias conocidas (Randall, J. *Macromol., Sci., Rev. Macromol. Phys.* 1989, C29, 201):

$$f_{\text{XEX}} = f_{\text{EEE}} + f_{\text{PEE}} + f_{\text{PEP}}$$

$$f_{\text{XPX}} = f_{\text{PPP}} + f_{\text{EPP}} + f_{\text{EPE}}$$

donde PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

Contenido de comonomero

- 15 Los contenidos de comonomero del copolímero se determinaron por espectroscopía infrarroja cuantitativa de transformada de Fourier (FTIR) calibrada para los resultados obtenidos a partir de espectroscopía de RMN ¹³C cuantitativa.

- 20 Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. El área de pico de absorción de -CH₂- (800-650 cm⁻¹) se midió con el espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró mediante datos de contenido de etileno medidos por RMN ¹³C.

- 25 El contenido de comonomero C se determinó utilizando un método de espesor de película que utiliza la intensidad de la banda cuantitativa I(q) y el espesor de la película prensada T usando la siguiente relación: [I(q)/T] m + c = C donde m y c son los coeficientes determinados a partir de la curva de calibración construida usando los contenidos de comonomero obtenidos a partir de espectroscopia de RMN ¹³C.

Aleatoriedad

- 30 En las mediciones de FTIR, se moldearon por compresión las películas de 250 micrómetros de espesor a 225°C y se investigaron en un instrumento FTIR Perkin-Elmer System 2000. Se usó el área del pico de etileno (760-700 cm⁻¹) como una medida del contenido total de etileno. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno), se produce a 733 cm⁻¹. Esta banda caracteriza el contenido aleatorio de etileno. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm⁻¹. Generalmente, se observa un hombro que corresponde a trayectos de etileno más largos para los copolímeros aleatorios. La calibración para el contenido total de etileno basado en el área y el contenido aleatorio de etileno (PEP) basado en la altura del pico a 733 cm⁻¹ se hizo mediante ¹³C-RMN. (*Thermochimica Acta*, 66 (1990) 53 - 68).

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

Índices de fluidez MFR₂

Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. El índice de fluidez es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado de acuerdo con la norma ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

- 40 Fracción soluble en xileno frío (XCS% en peso)

La fracción soluble en xileno frío (XCS) se determina a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427.

- 45 Temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c): se midió de acuerdo con la norma ISO SO 11357-3: 1999 con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron tanto las curvas de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

Porosidad: BET con N₂ gaseoso, norma ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

Área superficial: BET con N₂ gaseoso, norma ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

- 5 El tamaño medio de partícula se mide con un Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; tamaños de partícula por debajo de 100 nm por microscopía electrónica de transmisión.

El tamaño medio de partícula (d₅₀) se mide con un Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

Resistencia al impacto con muescas Charpy (NIS)

- 10 NIS se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras con muesca en V de 80 x 10 x 4 mm³ a 23°C y 0°C (resistencia al impacto con muescas Charpy (23°C, respectivamente 0°C)). Los especímenes de ensayo se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V 60 TECH de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2; (80 * 10 x 4 mm³). La temperatura de fusión era de 200°C y la temperatura de moldeo era de 40°C

Turbidez

- 15 La turbidez medida para el aspecto óptico, se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1003-92 (turbidez), sobre placas moldeadas por inyección con un espesor de 1 mm.

El módulo de tracción se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

20 2. Ejemplos:

Catalizadores utilizados:

a) Catalizador de ZN:

a₁) catalizador de Ziegler-Natta no modificado; sin VCH

- 25 El catalizador a₁) usado en el proceso de polimerización fue un catalizador de Ziegler-Natta de Ti al 1,9% en peso preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 con DOP como ftalato de dialquilo de fórmula (I) y etanol como alcohol, con trietil-aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donante, DCPDMS) como donante externo.

a₂) catalizador de Ziegler-Natta modificado (VCH/Cat = 1)

Se preparó un catalizador de Ziegler-Natta no modificado como se describe para a₁).

- 30 A continuación, se suspendió el componente catalizador sólido en aceite Drakeol 35, suministrado por Penreco, para producir una suspensión del catalizador que contenía 22,6% en peso de sólidos. A continuación se añadieron trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) a la suspensión, de modo que la relación molar Al/Ti era de 1,4 mol/mol y la relación molar de trietilaluminio con respecto a DCPDMS era de 7 mol/mol. A continuación, se añadió vinilciclohexano a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso del vinilciclohexano con respecto al componente catalítico sólido era de 1/1. Se agitó la mezcla y se dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción era de aproximadamente 1000 ppm. A continuación se filtró el catalizador así modificado y se mezcló con Drakeol 35 nuevo para alcanzar una concentración de catalizador de 22% en peso, calculado como el componente de metal de transición sólido en aceite.

a₃) catalizador de Ziegler-Natta modificado (VCH/Cat = 2)

- 40 El catalizador se preparó como se describió para a₂) con las excepciones de que se añadió vinilciclohexano a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso del vinilciclohexano con respecto al componente catalítico sólido era de 2/1

a₄) catalizador de Ziegler-Natta modificado (VCH/Cat = 5)

El catalizador se preparó como se describió para a₂) con las excepciones de que se añadió vinilciclohexano a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso del vinilciclohexano con respecto al componente catalizador sólido era de 5/1

a₅) catalizador Ziegler-Natta modificado (VCH/Cat = 10)

5 El catalizador se preparó como se describió para a₂) con las excepciones de que se añadió vinilciclohexano a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso del vinilciclohexano con respecto al componente catalizador sólido era de 10/1

b) catalizador de mc:

10 b₁) El catalizador se preparó de acuerdo con el ejemplo 5 del documento WO 03/051934 en donde el catalizador usado en el mismo se reemplazó por dicloruro de bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio de rac-metil(ciclohexil) silanodiilo. El dicloruro de bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio de rac-metil(ciclohexil)silanodiilo se preparó de acuerdo con el documento WO 2005 105863 A2, ejemplos 17-18 y se usó con metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador.

Porosidad y área superficial por debajo del límite de detección.

15 Relación molar Co/M (Al/Zr): 260 mol/mol
 Tamaño medio de partícula: 26 µm
 Contenido de Zr: 0,53% en peso
 Contenido de Al: 34,5% en peso

20 b₂) El sistema catalizador se preparó como se describió para b₁) con una etapa de prepolimerización posterior para prepolimerizar el catalizador.

Ejemplos IE1 a IE5 de la invención y ejemplos comparativos CE1 a CE6

IE1 a IE5

25 Los homo-PP y aleatorios de la invención se prepararon en un reactor autoclave de acero inoxidable Büchi de 5 L equipado con un agitador de paletas y un suministro continuo de propileno. Se cargó una cantidad apropiada (100 mg) de la mezcla del catalizador en un recipiente de alimentación en una caja de manipulación con guantes después de lo cual se transfirió el recipiente de alimentación al reactor. Después de añadir el hidrógeno al catalizador en el reactor, se alimentaron 800 - 1400 g de propileno líquido y se llevó a cabo una prepolimerización a 23°C durante 6-8 min. Se inició la agitación y se aumentó la temperatura hasta una temperatura fija de 72°C, véase la Tabla 1 de datos. La polimerización se llevó a cabo durante 60 - 80 minutos mientras se alimentaba continuamente propileno y/o una mezcla de propileno/etileno para mantener la composición polimérica correcta. La presión total en el reactor era de ~ 38 bares. Al final de la polimerización, se ventiló el reactor. Se secó primero el polímero toda la noche en una campana extractora de humos y luego se puso en un horno de vacío durante 2 horas a 60°C.

35 La mezcla catalítica se obtuvo mezclando el catalizador de ZN de a₂) y el catalizador de mc de b₂) en aceite (aceite mineral, Primol 352) con dos diferentes relaciones de dosificación de masa de 10/90 y 30/70 para el catalizador de ZN y el catalizador de mc de modo que el contenido de la mezcla catalizadora en el aceite fuese de 1,0% en peso.

Todos los monómeros de propileno e hidrógeno utilizados para controlar el MFR final se añadieron simultáneamente en la etapa de prepolimerización.

La Tabla 1 muestra las condiciones de reacción y la Tabla 2 muestra las propiedades de tres PP aleatorios y dos homo-PP producidos con estas condiciones.

40

Tabla 1: Parámetros de reacción

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Catalizador de ZN/mc [% en peso/% en peso]	10/90	30/70	30/70	30/70	30/70
Prepolimerización					
Temperatura [°C]	23	23	23	23	23
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	12,4	29,2	16,0	16,4	2,3
Actividad del catalizador [kg del Polímero/g del cat.]	4,95	9,26	14,5	8,46	10,24
Polimerización					
Temperatura [°C]	72	72	72	72	72
Tiempo de residencia [h]	1,0	1,0	1,0	1,0	
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	0	0	14,0	15,4	13,8

Tabla 2: Propiedades

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Contenido de C ₂ en % en peso	0	0	1,5	2,4	1,8
mmmm [%]	95,6	94,9	n.a.	n.a.	n.a.
aleatoriedad [%]	n.a.	n.a.	100	100	99,2
MFR ₂	142	21	31	97	5,75
T _m [°C]	160	165	158	154	155
T _c [°C]	125	128	124	122	122
	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
NIS @23°C[kJ/m ²]	0,8	0,8	1,36	0,92	5,31
NIS @0°C [kJ/m ²]	0,7	0,7	0,82	0,81	0,9
E [MPa]	2230	2348	1874	1720	1593
Turbidez % @ 1 mm	37,4	43,7	35,6	40,5	25,4

5 CE1 a CE6:

Como ejemplos comparativos, se produjeron dos PP aleatorios producidos solamente con el catalizador de mc de b₂) (CE1 y CE2), una mezcla física que contiene 2% en peso de un ZN-a₅-PP (CE3) y un ZN-a₅ homo-PP (CE4).

Los polímeros de CE1, CE2, CE3-mc, CE3-ZN y CE4 han sido producidos en una planta piloto de Borstar PP en un proceso de polimerización en dos etapas que comienza en un reactor de prepolimerización, seguido de un reactor

de bucle en fase de granel y posteriormente por polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular, así como el contenido de etileno mediante la alimentación apropiada de hidrógeno y comonomero.

Además, como CE5 y CE6, se usaron dos grados comerciales de polipropileno.

5 CE5: HK060AE de Borealis, un homopolímero de propileno no nucleado producido con un catalizador de Ziegler-Natta

CE6: HG385MO de Borealis, un homopolímero de propileno nucleado producido con un catalizador Ziegler-Natta

La Tabla 3 muestra las condiciones de reacción y la Tabla 4 muestra las propiedades de los PP comparativos

Tabla 3: Parámetros de reacción

	CE1	CE2	CE3-mc	CE3-ZN	CE4
Catalizador de ZN/mc % en peso	0/100	0/100	0/100	100/0	100/0
Prepolimerización					
Temperatura [°C]	35	35	30	20	20
Presión [kPa]	5523	5513	5265	5662	5662
Tiempo de residencia [h]	0,43	0,43	0,33	0,32	0,32
Alimentación de catalizador [g/h]	2,61	3,35	1,58	2,56	2,56
Polimerización en bucle					
Temperatura [°C]	70	70	70	80	80
División [%]	50,4	56,8	42,1	49,3	49,3
Presión [kPa]	5260	5254	5403	5447	5447
Tiempo residencia [h]	0,51	0,46	0,57	0,5	0,5
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	10,1	18,9	0	0	0
Contenido de C ₂ [% en peso]	0,68	2,36	0	0	0
MFR ₂ [g/10min]	7,6	5,95	8,6	0,61	0,61
XS [% en peso]	1,4	1,8	0,9	1,1	1,1
GPR1					
Temperatura [°C]	85	85	85	95	95
Presión [kPa]	3200	3200	3000	3300	3300
Tiempo residencia [h]	3,4	4,4	3,3	3,1	3,1
División [%]	49,6	43,2	57,9	50,7	50,7
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	44,1	118,8	0	0	0
Contenido C ₂ [% en peso]	0,62	2,66	0	0	0

	CE1	CE2	CE3-mc	CE3-ZN	CE4
GPR1					
MFR ₂ [g/10min]	10,4	7,2	10,8	6,1	6,1
XS [% en peso]	1,3	1,6	1,0	1,4	1,4

5 Los polvos poliméricos obtenidos para CE3-mc y CE3-ZN se mezclaron físicamente en seco en una relación en peso de 98/2 para CE3-mc/CE3-ZN y se extruyeron usando un extrusor de doble tornillo PRISM TSE 24 con una relación L/D de 30:1 y dos juegos de bloques de amasado en la configuración de tornillo, usando un perfil de temperatura de fusión entre 200 y 240°C.

Tabla 4: Propiedades

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
Contenido de C ₂ (% en peso)	0.83	3.0	0	0	0	0
mmmm [%]	n.a.	n.a.	99%	98%	97.7%	98%
Aleatoriedad [%]	97.3	90	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
MFR ₂	9,7	5,9	11	4,0	125	25
T _m [°C]	146	135	154	167	167	167
T _c [°C]	106	98	122	132	113	128
NIS @23°C [kJ/m ²]	2,4	7,2	1,7	2,7	1,0	3,5
NIS @0°C [kJ/m ²]	1,5	1,8	1,0	1,3	1,0	1,2
E [M Pa]	1210	858	1700	2150	1550	1750
Turbidez % @ 1 mm	42	62	43	23	80	60

A partir de la tabla puede observarse que los IE son superiores en términos de rigidez/equilibrio de MFR₂, en comparación con mezclas físicas (CE3), mc-PP (CE1 y CE2) y ZN-PP (CE4) con características similares.

10 Además, puede observarse que los homo-PP de IE1 e IE2 tienen una turbidez relativamente más baja con MFR más altos (35-40%) en comparación con la mezcla física de CE3.

Ambos PP aleatorios de IE3 e IE4 tienen menores valores de turbidez con MFR más altos (37-44% en comparación con 42-62%) en comparación con CE1 y CE2.

De este modo, los IE tienen un equilibrio mejorado de turbidez/MFR₂.

15 Además, claramente ambos PP aleatorios (IE3 e IE4) y ambos homo-PP (IE1 e IE2) ofrecen mejores propiedades en términos de equilibrio de las tres propiedades (es decir, MFR, rigidez y turbidez) en comparación con CE1 a CE4 .

El homo-PP de IE1 tenía por lo tanto el equilibrio de propiedades más ventajoso. También puede observarse que CE3, que ofrecía buenos valores de turbidez, era inferior a los EI en términos del equilibrio de MFR/rigidez/turbidez.

Ejemplos de la invención IE6 a IE8 y ejemplos comparativos CE7 y CE8

5 Se produjeron 3 PP aleatorios en una planta piloto Borstar® que comprende un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa conectados en serie utilizando una mezcla de catalizador de ZN de a_4 y un catalizador de mc de b_1). Como ejemplo comparativo, se produjo CE7, un PP aleatorio, utilizando catalizador de ZN de a_1), trietilaluminio como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano y se produjo un PP aleatorio (CE8) usando el catalizador de mc de b_2) con cocatalizador de MAO.

En todos los casos se alimentó hidrógeno en una cantidad necesaria para alcanzar los valores de MFR objetivo.

Los dos catalizadores se mezclaron en aceite (aceite mineral, Primol 352) en el tanque de alimentación de catalizador de manera que el contenido de catalizador en el aceite fuese de 1,0% en peso. Dicha mezcla de catalizador y aceite fue alimentada continuamente mediante una bomba al proceso de polimerización.

10

Tabla 5: Parámetros de reacción

	IE6	IE7	IE8	CE7	CE8
Catalizador de ZN/mc en % en peso/% en peso	10/90	10/90	10/90	100/0	0/100
Prepolimerización					
Temperatura [°C]	30	30	30	30	30
Presión [kPa]	5137	5145	5162	5092	5157
Tiempo de residencia [h]	0,36	0,36	0,36	0,35	0,48
Alimentación de catalizador [g/h]	4,94	5,19	4,15	1,6	3,25
Polimerización en bucle					
Temperatura [°C]	70	70	70	68	65
Presión [kPa]	5281	5286	5305	5242	5320
Tiempo de residencia	0,31	0,30	0,36	0,48	0,30
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	3,9	4,3	4,2	9,5	4,5
Contenido de C ₂	0,79	0,71	0,48	4,00	0,26
División [%]	46	48	52	52	50,5
MFR ₂ [g/10 min]	3,23	0,61	0,62	0,09	3,5
XS [% en peso]	2,4	3,2	2,4	9,0	1,1
GPh-Polimerización					
Temperatura [°C]	85	85	85	85	85
Presión [kPa]	2759	2700	2672	1600	3099
Tiempo de residencia [h]	1,15	1,17	1,05	0,66	1,63
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	67	85	66	33	118
División [%]	54	52	48	49	49,5

	IE6	IE7	IE8	CE7	CE8
GPh-Polimerización					
Contenido de C ₂	2,4	2,6	2,5	3,8	2,4
GPh-Polimerización					
MFR ₂ [g/10min]	0,63	0,46	0,46	0,42	2,0
XS [% en peso]	3,1	4,7	6,0	6,3	1,0
Producto					
Pellas de PP en XS [%]	3,7	5,7	3,6	6,8	1,6
Contenido de C ₂ de pellas de PP	1,6	2,6	2,0	3,6	2,0
MFR ₂ de pellas de PP [g/10min]	0,35	0,37	0,35	0,32	1,5
Tm [°C]	149,8	146,8	147,5	146,3	143,7
Tc [°C]	119,3	116,2	114,9	114,7	103,1

Tabla 6: Propiedades

	IE6	IE7	IE8	CE7	CE8
aleatoriedad [%]	100%	96.8%	99.1%	86.7%	99%
NIS @23°C [kJ/m ²]	39	44	40	20	10.5
NIS @0°C [kJ/m ²]	4,4	5,4	3,4	3,5	3,4
E [M Pa]	1140	980	1080	900	920
Turbidez % @ 1 mm	24	24	24	43	53

5 Se puede observar que, en términos del módulo de tracción y de Charpy, las muescas a temperatura ambiente (TA) de IE6 a IE8 en comparación con CE7 tienen claramente mejores propiedades que el ejemplo comparativo.

Ejemplos de la invención IE9 y ejemplo comparativo CE9

10 Se produjo un homo-PP en una planta piloto Borstar® que comprende un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa conectados en serie usando una mezcla de catalizador de ZN de a₄) y un catalizador de mc de b₁). Como ejemplo comparativo CE9, se produjo un homo-PP usando el catalizador de mc de b₁).

En todos los casos se alimentó hidrógeno en una cantidad necesaria para alcanzar los valores de MFR objetivo. Los dos catalizadores se mezclaron en aceite (aceite mineral, Primol 352) en el tanque de alimentación de catalizador de manera que el contenido de catalizador en el aceite fuese de 1,0% en peso. Dicha mezcla de catalizador y aceite fue alimentada continuamente mediante una bomba al proceso de polimerización.

15

ES 2 605 429 T3

Tabla 7: Parámetros de reacción

	IE9	CE9
Catalizador de ZN/mc en % en peso/% en peso	10/90	0/100
Prepolimerización		
Temperatura [°C]	30	30
Presión [kPa]	5113	5100
Tiempo de residencia [h]	0,36	0,49
Alimentación de catalizador [g/h]	5,05	4,25
Polimerización en bucle		
Temperatura [°C]	69	65
Presión [kPa]	5271	5255
Tiempo de residencia	0,32	0,46
Polimerización en bucle		
División [%]	52	55
MFR ₂ [g/10 min]	2,85	1,50
XS [% en peso]	1,6	1,2
GPR-Polimerización		
Temperatura [°C]	85	85
Presión [kPa]	2859	3110
Tiempo de residencia [h]	1,1	1,77
División [%]	48	45
MFR ₂ [g/10 min]	0,41	0,40
XS [% en peso]	1,6	1,1
Pellas de PP en XS [%]	1,2	1,2
MFR ₂ de pellas de PP [g/10min]	0,33	0,29
T _m [°C]	155,5	152,8
T _c [°C]	123,1	116

Tabla 8: Propiedades

	IE9	CE9
mmmm [%]	98,7	99
NIS @23°C [kJ/m ²]	7,9	15
NIS @0°C [kJ/m ²]	3,1	4,0
E [M Pa]	1550	1350
Turbidez % @ 1 mm	24	40

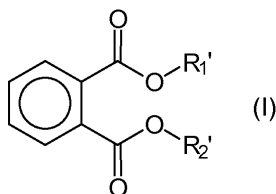
REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de homopolímero o copolímero de propileno que puede ser obtenido en presencia de una mezcla catalizadora que comprende un sistema catalizador tipo Ziegler-Natta y un sistema catalizador de metalloceno, comprendiendo la composición una mezcla del reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por metalloceno (mcPP), en una relación en peso en el intervalo de 6:94 a 50:50 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP), preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 44:56 (% en peso de znPP:% en peso de mcPP), dicha composición de homopolímero o copolímero de propileno está dotada de las siguientes características:
- a) un MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 a 500 g/10 min,
- 10 b) un contenido de comonómero (determinado con FTIR) en el intervalo de 0,0 a 8,0% en peso,
- c) solubles en xileno en frío (XCS) determinados a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427 de menos del 10,0% en peso,
- d) en el caso de homopolímeros de propileno con elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) medidos por RMN ¹³C mayor al 90%
- 15 e) una temperatura de fusión T_m medida por DSC entre 135°C a 170°C y
- f) una temperatura de cristalización T_c medida por DSC entre 100°C y 135°C,
- g) en el caso de copolímeros de propileno con una aleatoriedad medida por FTIR superior al 95%.
2. Composición de homo o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene
- un módulo de tracción (E) medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 en el intervalo de 500 a 3000 MPa
- 20 - una resistencia al impacto con muescas Charpy (NIS) determinada de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 a 23°C en el intervalo de 0,3 a 55 kJ/m² y a 0°C en el intervalo de 0,3 a 10 kJ/m² y
- valores de turbidez de acuerdo con la norma ASTM D 1003 (placa de 1 mm) en el intervalo de 5 a 55%.
3. Composición de homo o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la composición puede ser
- 25 - una composición de homopolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un homopolímero de znPP y un homopolímero de mcPP o
- una composición de copolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un copolímero de znPP y un copolímero de mcPP.
- 30 4. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el sistema catalizador de Ziegler-Natta para obtener el polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta comprende
- (a₁) un procatalizador de Ziegler-Natta
- (a₂) un cocatalizador y
- (a₃) un donante externo,
- 35 estando el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado con un compuesto vinílico de fórmula (V) CH₂=CH-CHR⁷R⁸, en donde R⁷ y R⁸ juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono.
- 40 5. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, en la que el procatalizador de Ziegler-Natta contiene un producto de transesterificación de un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y un éster ftálico como donante interno.

6. Composición de homo o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el procatalizador de Ziegler-Natta se prepara por

a) reacción de un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por atomización de $MgCl_2$ y un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono con $TiCl_4$

5 b) reacción del producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



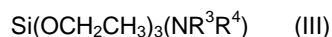
en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de 5 átomos de carbono,

bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donante interno,

10 c) lavar el producto de la etapa b) y

d) hacer reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

7. Composición de homo o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el donante externo utilizado está representado por la fórmula (III) y/o (IV)



15 $R^5nR^6mSi(OR^7)_z \quad (IV)$

en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, R^7 es metilo o etilo, z es 2 o 3, preferiblemente 2, m es 0 o 1, n es 0 o 1, con la condición de que $n + m + z = 4$.

20 8. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el cocatalizador usado se selecciona entre trialquilaluminio, cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

25 9. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el sistema catalizador de metaloceno para catalizar el propileno con un catalizador de metaloceno comprende

(b₁) un compuesto de metaloceno de fórmula (VI)



en donde

"M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

30 Cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

Cada "Cp'" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

35 "n" es 1 o 2, preferiblemente 1 y

- (b₂) un cocatalizador.
10. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el cocatalizador es un aluminóxano.
- 5 11. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el sistema catalizador de metaloceno utilizado se obtiene mediante la tecnología de emulsión/solidificación.
12. Composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el sistema catalizador de metaloceno usado se obtiene mediante
- a) la preparación de una solución de uno o más componentes catalizadores seleccionados entre el compuesto de metaloceno (b₁) y el cocatalizador (b₂) en un disolvente;
- 10 b) la dispersión de dicha solución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes catalizadores están presentes en las gotitas de la fase dispersada,
- c) la solidificación de dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho sistema catalizador.
- 15 13. Procedimiento para preparar una composición de homopolímero o copolímero de propileno que comprende una mezcla de reactor in situ de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por metaloceno (mcPP), que comprende las etapas de
- (i) añadir una mezcla catalítica de un sistema catalizador Ziegler-Natta y un sistema catalizador de metaloceno en una proporción en peso en el intervalo de 5:95 a 40:60, preferiblemente en el intervalo de 8:92 a 35:75 a un reactor de prepolymerización,
- 20 (ii) prepolymerizar la mezcla catalítica con propileno y opcionalmente un etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono, para obtener un producto prepolymerizado,
- (iii) transferir el producto prepolymerizado a un reactor de suspensión,
- (iv) polymerizar adicionalmente propileno y opcionalmente un comonomero de etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de producto prepolymerizado,
- 25 (v) opcionalmente transferir el producto del reactor de suspensión en un reactor de fase gaseosa
- (vi) opcionalmente polymerizar además propileno y opcionalmente un comonomero de etileno y/o olefina alfa de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de dicho producto del reactor en suspensión y
- (vii) recuperar el homopolímero o copolímero de propileno producido después de la etapa (iv) o (vi) para procesamiento adicional,
- 30 por lo que la mezcla catalítica utilizada comprende
- (a) 5 a 40% en peso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende
- (a₁) un procatalizador de Ziegler-Natta
- (a₂) un cocatalizador y
- (a₃) un donante externo,
- 35 estando el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado con un compuesto vinílico de fórmula (V) CH₂=CH-CHR⁷R⁸, en donde R⁷ y R⁸ juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono y
- (b) 95 a 60% en peso de un sistema catalítico de metaloceno que comprende
- (b₁) un compuesto de metaloceno de fórmula (VI)



en donde

"M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

Cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

5 Cada "Cp" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n" es 1 o 2, preferiblemente 1 y

10 (b₂) un cocatalizador.

14. Procedimiento para preparar una composición de homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la mezcla catalítica usada se prepara en un tanque de mezcla de catalizador en suspensión de aceite o justo antes del contacto del catalizador con propileno, por lo que en el segundo caso ambos catalizadores se alimentan simultáneamente pero separadamente, a la primera etapa de polimerización.

15 15. Uso de una mezcla de catalizadores que comprende

(a) 5 a 40% en peso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende

(a₁) un procatalizador de Ziegler-Natta

(a₂) un cocatalizador y

(a₃) un donante externo,

20 estando el sistema catalizador de Ziegler-Natta modificado con un compuesto vinílico de fórmula (V) CH₂=CH-CHR⁷R⁸, en donde R⁷ y R⁸ juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono y

(b) 95 a 60% en peso de un sistema catalítico de metalloceno que comprende

(b₁) un compuesto de metalloceno de fórmula (VI)

25
$$R_n(Cp')_2MX_2 \quad (VI)$$

en donde

"M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

30 cada "Cp" es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n" es 1 o 2, preferiblemente 1 y

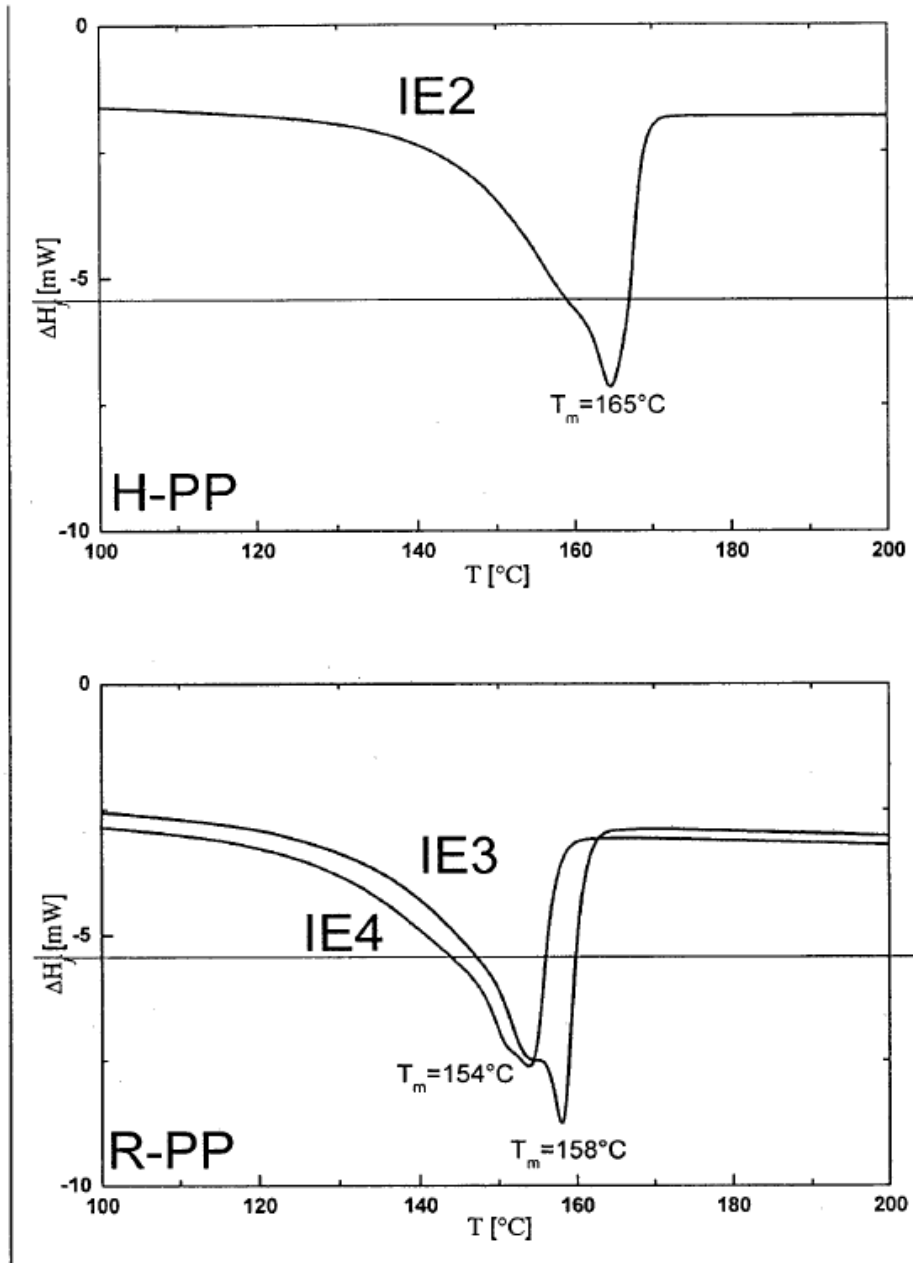
(b₂) un cocatalizador

35 para la producción de una composición de homopolímero o copolímero de propileno que está en una mezcla de reactor *in situ* de un polipropileno nucleado catalizado por Ziegler-Natta (znPP) y un polipropileno catalizado por

ES 2 605 429 T3

metaloceno (mcPP), estando dicha composición de homopolímero o copolímero de propileno dotada de las siguientes características:

- a) un MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 a 500 g/10 min,
- b) un contenido de comonómero (determinado con FTIR) en el intervalo de 0,0 a 8,0% en peso,
- 5 c) solubles en xileno en frío (XCS) determinados a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427 de menos del 10,0% en peso,
- d) en el caso de homopolímeros de propileno con elementos pentavalentes isotácticos (mmmm) medidos por RMN¹³C mayor al 90%
- e) una temperatura de fusión T_m medida por DSC entre 135°C a 170°C y
- 10 f) una temperatura de cristalización T_c medida por DSC entre 100°C y 135°C,
- g) en el caso de copolímeros de propileno con una aleatoriedad medida por FTIR superior al 95%.



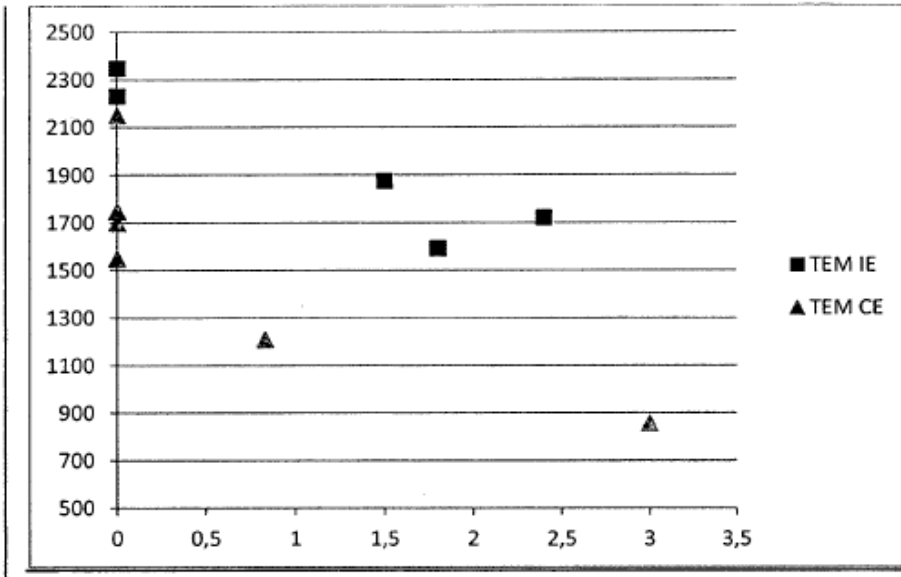


Figura 1: comparación del módulo de tracción de ejemplos de la invención (TEM IE) versus ejemplos comparativos (TEM CE)

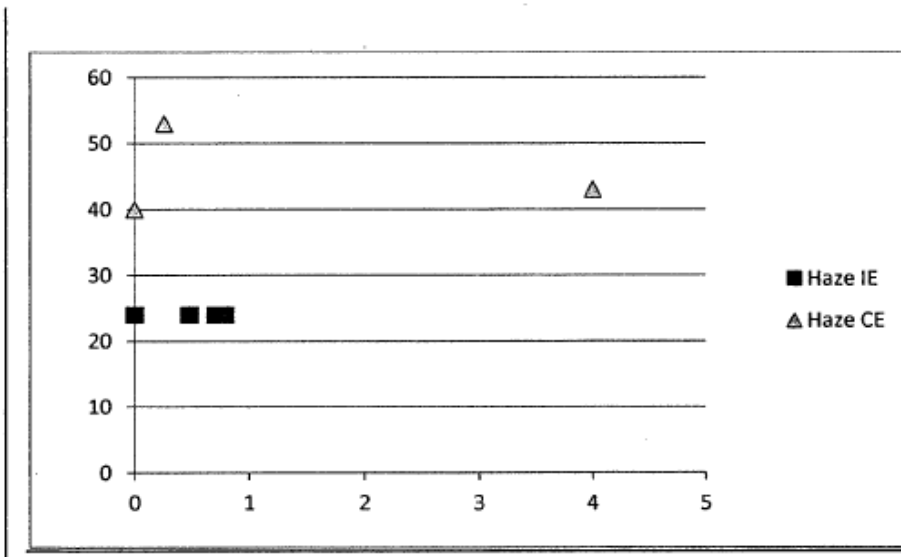


Figura 2: comparación de valores de turbidez de ejemplos de la invención (Turbidez IE) versus ejemplos comparativos (Turbidez CE)