

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 683**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2014 PCT/EP2014/072501**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014 E 14786901 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3060588**

54 Título: **Proceso para la preparación de polímeros de propileno poroso**

30 Prioridad:

24.10.2013 EP 13190082

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

14.05.2018

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)

Via Pontaccio 10

20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

GADDI, BENEDETTA;

BOCCHINO, MARCO;

COLLINA, GIANNI;

FUSCO, OFELIA;

GUIDOTTI, SIMONA;

MAZZUCCO, ANTONIO;

PANTALEONI, ROBERTO y

PIEMONTESI, FABRIZIO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 667 683 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

Proceso para la preparación de polímeros de propileno poroso.

Campo de la invención

- 5 La presente divulgación se refiere a un proceso para la preparación de polímeros de propileno poroso isotáctico. Dichos polímeros de propileno poroso son particularmente útiles para preparar copolímeros heterofásicos que comprenden dicho polímero de propileno poroso isotáctico como una matriz polimérica dentro de la cual puede incluirse un copolímero que contiene etileno de baja cristalinidad.

Antecedentes de la invención

- 10 La preparación de copolímeros heterofásicos a través de la polimerización secuencial, a veces denominada la "mezcla in situ de polímeros", es a menudo preferida. De acuerdo con esta técnica, se prepara un polímero de propileno con cristalinidad relativamente alta en un primer reactor de polimerización y luego se transfiere a un reactor de polimerización sucesivo, en donde se forma un componente elastomérico de baja cristalinidad (por ejemplo, un copolímero de propileno-etileno).

- 15 En este tipo de proceso, cuando cada reactor puede trabajar en diferentes condiciones de polimerización, en términos de catalizador, presión, temperatura, cantidades de comonómeros y reguladores de peso molecular, la adaptación de las condiciones del proceso permite que se produzca un amplio rango de copolímeros de propileno heterofásico, así como diferentes concentraciones de componente semicristalino y componente elastomérico de baja cristalinidad. Procesos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos EP 640649 y WO2010/146074, donde el sistema catalizador se forma por precontacto, antes de la primera etapa de polimerización, de un
20 componente catalizador sólido del tipo Ziegler-Natta en el cual se usa un ftalato o una mezcla de 1,3-diéter y succinato como donante interno, un cocatalizador de trialquil-aluminio y un alquilalcoxisilano como donante de electrones externo para mejorar la estereoespecificidad. En ambos casos, la temperatura de precontacto se configura preferiblemente en el rango de 0-30°C. En el documento EP640649, la temperatura de precontacto es 0°C mientras que en el documento WO2010/146074 se usa una temperatura de 25°C.

- 25 Cuando el proceso de polimerización secuencial se dirige a la preparación de copolímeros heterofásicos con una cantidad relevante de polímero elastomérico de baja cristalinidad la porosidad de la matriz polimérica de cristalinidad relativamente alta juega un papel importante.

- 30 Como regla general, cuánto más alta es la porosidad de la matriz polimérica producida en la primera etapa, más alta es la cantidad del componente elastomérico que puede incorporarse, dentro de dicha matriz, en la segunda etapa de polimerización.

Por otro lado, si la porosidad de la matriz es mala, la presencia de una cantidad excesiva de una fracción de polímero elastomérico en la superficie de las partículas aumenta considerablemente la adherencia de dichas partículas ocasionando un fenómeno de aglomeración que puede a su vez provocar que las paredes del reactor se laminen, tapen o incluso obstruyan.

- 35 Una medición macroscópica importante de la porosidad del polímero es proporcionada por la densidad aparente del polímero. La densidad aparente es la masa por unidad de volumen de un material incluyendo vacíos inherentes en el material de interés. En caso de partículas de polímero de morfología regular, valores relativamente bajos de densidad aparente indican una porosidad relativamente alta del polvo de polímero. Por lo tanto, al menos para ciertas aplicaciones sería deseable producir en la primera etapa de polimerización un polímero de propileno dotado
40 de una porosidad más alta (densidad aparente más baja) y cristalinidad alta.

- En el documento WO2008/015113 se describe que es posible modular la porosidad de la matriz polimérica producida en la primera etapa de polimerización mediante selección cuidadosa del precontacto con el catalizador y la etapa de polimerización. En particular, se recomienda poner en contacto el componente catalizador Z/N (incluido un donante seleccionado del grupo que consiste, entre otros, en ftalatos, succinatos y éteres) con un compuesto de alquil-Al, un compuesto donante externo, opcionalmente en presencia de propileno, a una temperatura de 5°C a
45 30°C y una relación en peso de propileno/(componente catalítico) en el rango de 0 a 2,0 para preparar una matriz polimérica de alta cristalinidad que tenga un valor de densidad aparente más bajo que 0,40 g/cm³. De hecho, la enseñanza es que la densidad aparente de la matriz semicristalina puede disminuirse al configurar la temperatura de precontacto en el extremo más alto del rango 5-30°C. Esta enseñanza, también seguida en el documento WO2010/146074, demostraría una mejora en la porosidad del polímero con respecto a la temperatura de precontacto de 0°C de EP 640649. Sin embargo, los ejemplos prácticos de la referencia citada no exploran el rango completo de temperaturas de precontacto sino que limitan el tratamiento al rango de 15-25°C. Al comparar los
50 ejemplos 1 y 2 es posible ver que el aumento de la temperatura de precontacto implica un descenso de la densidad aparente del polímero (por lo tanto una porosidad más alta) pero también un descenso de la estereoespecificidad del catalizador demostrada por la cantidad más alta de materia soluble en xileno. Por lo tanto, quedará claro para un experto en la técnica que el límite más alto de 30°C para la temperatura de precontacto tiene una base técnica en el equilibrio necesario entre la alta porosidad y la alta cristalinidad. De hecho, las pasadas comparativas llevadas a
55

cabo por el solicitante confirman que al poner en precontacto a 30°C un componente catalizador ZN que contiene ftalatos, un alquilo de aluminio y un alcoxisilano, el descenso en la estereoespecificidad es incluso más pronunciado.

En vista de lo anterior, ha sido muy sorprendente descubrir que con un catalizador específico que contiene diéteres y succinatos como donantes internos, pueden usarse temperaturas de precontacto más altas sin observar básicamente un descenso de la estereoespecificidad.

Compendio de la invención

Por consiguiente, es un objeto de la presente divulgación un proceso para la preparación de un (co)polímero de propileno poroso que tiene una porosidad mayor que 0,33 cm³/g llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende (a) un componente catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de Ti-halógeno y al menos dos compuestos donantes de electrones uno de los cuales está presente en una cantidad de 50 a 90% en mol con respecto a la cantidad total de donantes y se selecciona de succinatos y el otro siendo seleccionado de 1,3 diéteres, (b) un alquilo de aluminio y opcionalmente (c) un compuesto donante de electrones externo y que comprende las siguientes etapas

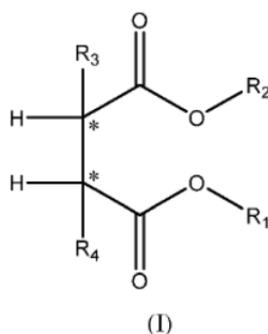
(i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo en el rango de 1 a 60 minutos, a una temperatura en el rango de 35 a 55°C; opcionalmente,

(ii) prepolimerizar con una o más olefinas de la fórmula CH₂=CHR, donde R es H o un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀, hasta formar cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalizador sólido (a); y

(iii) polimerizar propileno en presencia opcional de cantidades menores de etileno y/o alfa olefinas C₄-C₁₀ produciendo dicho (co)polímero de propileno poroso.

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, el succinato presente en el componente catalizador sólido (a) se selecciona de succinatos de la fórmula (I) a continuación



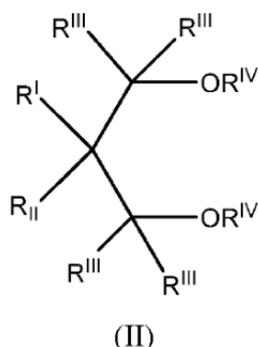
en la cual los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí son un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, que contiene opcionalmente heteroátomos; y los radicales R₃ y R₄ iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₅-C₂₀, arilalquilo o alquilarilo con la condición de que al menos uno de ellos sea un alquilo ramificado; siendo dichos compuestos, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos identificados en la estructura de la fórmula (I), estereoisómeros del tipo (S,R) o (R,S).

R₁ y R₂ son preferiblemente grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo C₁-C₈. Particularmente preferidos son los compuestos en los cuales R₁ y R₂ se seleccionan de alquilos primarios y en particular alquilos primarios ramificados. Ejemplos de grupos R₁ y R₂ adecuados son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo y 2-etilhexilo. Particularmente preferidos son etilo, isobutilo y neopentilo.

Particularmente preferidos son los compuestos en los cuales los radicales R₃ y/o R₄ son alquilos secundarios como isopropilo, sec-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo o cicloalquilos como ciclohexilo, ciclopentilo, ciclohexilmetilo.

Ejemplos de los compuestos mencionados anteriormente son las formas (S,R) (S,R) puras o en mezcla, opcionalmente en forma racémica de 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexil-succinato de dietilo.

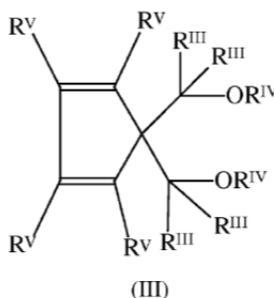
Entre los 1,3-diéteres mencionados anteriormente, particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula (II)



donde R^I y R^{II} son el mismo o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{18} lineales o ramificados que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; grupos R^{III} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{18} ; grupos R^{IV} iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado que R^{III} excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} pueden contener heteroátomos seleccionados de halógenos, N, O, S y Si.

Preferiblemente, R^{IV} es un radical alquilo de 1-6 átomos de carbono y más particularmente un metilo mientras que los radicales R^{III} son preferiblemente hidrógeno. Más aun, cuando R^I es metilo, etilo, propilo o isopropilo, R^{II} puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo o bencilo; cuando R^I es hidrógeno, R^{II} puede ser etilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexiletilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R^I y R^{II} también pueden ser los mismos y pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

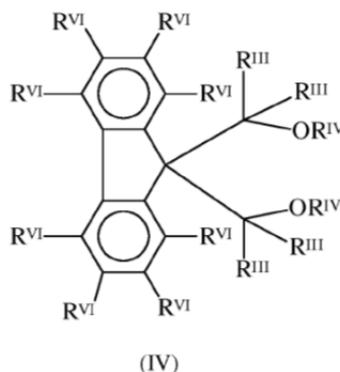
Ejemplos específicos de éteres que pueden usarse de manera ventajosa incluyen: 2-(2-etilhexil) 1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano. Adicionalmente, particularmente preferidos son los 1,3-diéteres de la fórmula (III)



donde los radicales R^{IV} tienen el mismo significado explicado anteriormente y los radicales R^{III} y R^V , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} y dos o más de los radicales R^V pueden unirse unos a otros para formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales R^VI seleccionados del grupo que consiste en halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} ,

alcarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} ; conteniendo opcionalmente dichos radicales R^V y R^{VI} uno o más heteroátomos como sustituyentes para átomos de carbono o hidrógeno o ambos.

- 5 Preferiblemente, en los 1,3-diéteres de las fórmulas (II) y (III) todos los radicales R^{III} son hidrógeno y todos los radicales R^{IV} son metilo. Más aun, son particularmente preferidos los 1,3-diéteres de la fórmula (III) en la cual dos o más de los radicales R^V están unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas condensadas, preferiblemente bencénicas, opcionalmente sustituidas por radicales R^{VI} . Especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula (IV):



- 10 donde los radicales R^{VI} iguales o diferentes son hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contienen uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustituyentes para átomos de carbono o hidrógeno o ambos; los radicales R^{III} y R^{IV} son como se definió anteriormente para la fórmula (III). Ejemplos específicos de los compuestos comprendidos en las fórmulas (III) y (IV) son:

- 15 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 20 1,1--bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
- 25 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetiisililindeno;
- 30 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;
 5 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-1H-benc[e]indeno;
 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenc[e]indeno;
 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
 10 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
 15 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-4-terc-butilfluoreno.
- 20 Como se explicó anteriormente, el componente catalizador (a) comprende, además de los donantes de electrones anteriores, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de Ti-halógeno y un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente $MgCl_2$ en forma activa que, como es bien conocido en la literatura de patentes, constituye un soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las Patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras que describieron el uso de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. Se sabe, gracias a estas
- 25 patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o co-soporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa.
- 30 Los compuestos de titanio que se prefieren utilizar en el componente catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_nX_y$, donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 35 Preferiblemente, el componente catalizador (a) tiene un tamaño de partícula promedio mayor que 50 μm , preferiblemente mayor que 60 y más preferiblemente en el rango de 70 a 100 μm . Preferiblemente la porosidad determinada por el método de mercurio del componente catalizador sólido debido al poro con radio igual o menor que 1 μm es al menos 0,35 cm^3/g , más preferiblemente mayor que 0,40 y especialmente en el rango de 0,45 cm^3/g a 0,6 cm^3/g .
- 40 Como se explicó, el succinato está presente en una cantidad en el rango de 50 a 90% en peso con respecto a la cantidad total de donantes. Preferiblemente varía de 60 a 85% en peso y más preferiblemente de 65 a 80% en peso. El 1,3-diéter preferiblemente constituye la cantidad restante con respecto a la cantidad total de donantes.
- 45 El compuesto de alquil-Al (b) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.
- Compuestos donantes de electrones externos (c) preferidos incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres tales como etil 4-etoxibenzoato, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas

y 1,3-diéteres. Otra clase de compuestos donantes externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano. El compuesto donante de electrones se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donante de electrones de 5 a 500, preferiblemente de 7 a 400 y más preferiblemente de 10 a 200.

Preferiblemente, el contacto de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 40 a 50°C. El tiempo del tratamiento preferiblemente varía de 3 a 40 minutos.

Los componentes catalizadores anteriores (a), (b) y opcionalmente (c) son alimentados a un recipiente de precontacto, en cantidades de manera que la relación en peso (b)/(a) esté en el rango de 2-15 y preferiblemente en el rango de 5-10.

En el proceso de la presente divulgación el compuesto (c) está preferiblemente presente y se usa en cantidades para proporcionar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio (b) y dicho compuesto donante de electrones de 1 a 250, preferiblemente de 3 a 150 y más preferiblemente de 5 a 100. El recipiente de precontacto puede ser un tanque de agitación o un reactor de bucle en el cual los componentes que forman catalizadores son preferiblemente puestos en contacto, con agitación, con un disolvente de hidrocarburos inerte líquido, tal como, por ejemplo, propano, n-hexano o n-heptano. Preferiblemente, en la etapa de precontacto el propileno está ausente.

El catalizador de precontacto puede entonces alimentarse al reactor de prepolimerización donde puede ocurrir la etapa (ii). Preferiblemente, la etapa de prepolimerización (ii) está presente.

La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en un primer reactor seleccionado de un reactor de bucle o un reactor de tanque de agitación continua o en una secuencia de dos reactores de bucle. La prepolimerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en fase líquida. Se lleva a cabo preferiblemente en fase líquida. El medio líquido comprende monómeros de alfa-olefina líquidos, opcionalmente con la adición de un disolvente de hidrocarburos inerte. Dicho disolvente de hidrocarburos puede ser aromático, tal como tolueno o alifático, tal como propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano y 2,2,4-trimetilpentano. La cantidad de disolvente de hidrocarburos, si la hay, es menor que 40% en peso con respecto a la cantidad total de alfa-olefinas, preferiblemente menor que 20% en peso. Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de hidrocarburos inertes particularmente propano.

El tiempo de residencia promedio en este reactor varía en general de 20 a 150 minutos, preferiblemente de 30 a 80 minutos. La temperatura está comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente entre 20°C y 40°C. Adoptar estas condiciones permite obtener un grado de prepolimerización en el rango preferido de 60 a 800g por gramo de componente catalizador sólido, preferiblemente de 150 a 500 g por gramo de componente catalizador sólido. Preferiblemente, la etapa (ii) se caracteriza adicionalmente por una baja concentración de sólidos en la suspensión, típicamente en el rango de 50g a 300g de sólidos por litro de suspensión.

La etapa de prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de cualquier regulador de peso molecular, tal como hidrógeno. Alternativamente, en algunos casos puede alimentarse hidrógeno al reactor de prepolimerización, adaptando así la viscosidad intrínseca del prepolímero obtenido de la etapa b) en un rango entre 0,2 y 6,0 dl/g.

Una suspensión polimérica que contiene el sistema de prepolímero/catalizador se descarga del reactor de prepolimerización y se alimenta de manera continua a la etapa de polimerización (iii).

La etapa de polimerización (iii) de la presente divulgación se lleva a cabo preferiblemente en reactores en fase gaseosa, preferiblemente en una secuencia de dos o más reactores de lecho fluidizado.

En el reactor de lecho fluidizado de la etapa iii) el propileno se polimeriza para proporcionar la matriz semicristalina. Una mezcla gaseosa que comprende propileno, comonomero opcional, hidrógeno como regulador de peso molecular y un gas inerte se alimenta al reactor en fase gaseosa. Cantidades limitadas de comonomeros de olefina también pueden alimentarse a la etapa iii). Preferiblemente, la cantidad total de comonomeros incorporada en la matriz semicristalina es menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5% en peso. Los comonomeros preferidos son etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El valor de Velocidad de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) puede variar dentro de un rango amplio que varía de 0,01 a 300 g/10 min y particularmente de 0,1 a 250 g/10 min. La porosidad del polímero que surge de la etapa (iii) preferiblemente varía de 0,33 a 0,60 cm^3/g , más preferiblemente de 0,35 a 0,60 y especialmente de 0,40 a 0,55 cm^3/g . La densidad aparente del polímero varía de 0,30 a 0,37 g/cm^3 . La cantidad de fracción insoluble en xileno a 25°C del polímero poroso producido con el proceso de la invención es preferiblemente mayor que 97% y más preferiblemente varía de 97,5 a 99%p. cuando es un homopolímero de propileno. En caso de preparación en la etapa iii) de pequeñas cantidades de comonomeros, la cristalinidad del polímero se vuelve más baja y la cantidad de fracción soluble en xileno aumenta.

ES 2 667 683 T3

La temperatura de funcionamiento se selecciona entre 50 y 120°C, preferentemente entre 60 y 85°C, mientras que la presión de funcionamiento es entre 1,0 y 3,0 MPa, preferentemente entre 1,4 y 2,5 MPa.

5 La relación molar hidrógeno/propileno está en general comprendida entre 0,0002 y 0,7, el monómero de propileno siendo comprendido de 10% y 100% en volumen, preferiblemente de 30 a 70% en volumen, basado en el volumen total de los gases presentes en el reactor. La porción restante de mezcla de alimentación está comprendida de gases inertes y uno o más comonómeros de α -olefina, si los hubiera. Los gases inertes que sirven para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de nitrógeno o hidrocarburos livianos preferiblemente saturados, siendo el más preferido propano.

10 Los gases inertes también pueden usarse para ajustar la producción dividida en el proceso de polimerización general, es decir, en la secuencia de reactores en fase gaseosa conectados en serie.

15 En caso de preparación de copolímeros heterofásicos, el polímero producido en la etapa de polimerización iii) representa preferiblemente de 15 a 90% en peso, más comúnmente de 20 a 60% en peso del copolímero heterofásico producido en el proceso general. En este tipo de procesos, el polímero se transfiere a una etapa de polimerización sucesivo iv). El polvo de polímero se pasa en general a través de una etapa de separación de sólido/gas, para evitar que la mezcla gaseosa descargada por el primer reactor ingrese al reactor en fase gaseosa de la etapa iv). La mezcla gaseosa se separa y recicla nuevamente al primer reactor de polimerización, mientras las partículas del polímero se alimentan a la etapa de polimerización iv).

20 La etapa iv) se lleva a cabo en uno o más reactores en fase gaseosa, preferiblemente reactores de lecho fluidizado, para preparar uno o más copolímeros de olefina parcialmente solubles en xileno a temperatura ambiente en un porcentaje más alto que 15% en peso, preferiblemente de 40 a 95% en peso. Dichos copolímeros pueden seleccionarse de:

- copolímeros de etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno;
- copolímeros de propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno;
- terpolímeros de etileno, propileno y α -olefina C₄-C₁₂.

25 Preferiblemente, los copolímeros de etileno con propileno y/o 1-buteno se preparan en la etapa iv) de acuerdo con la presente divulgación.

De acuerdo con una realización preferida de la divulgación, la etapa de polimerización iv) se lleva a cabo en un único reactor de lecho fluidizado, en donde se prepara un copolímero de etileno con propileno y/o 1-buteno, conteniendo dicho copolímero de 10 a 80% en peso de etileno.

30 De acuerdo con una realización preferida alternativa de la divulgación, la etapa de polimerización iv) comprende una secuencia de dos reactores de lecho fluidizado, de manera que puedan prepararse dos copolímeros de etileno distintos con una composición de etileno/comonómero diferente.

35 Cuando se establecen diferentes concentraciones de etileno en los reactores de polimerización de la etapa iv), el proceso en la presente divulgado permite que se incorpore un componente elastomérico más amorfo con un componente elastomérico menos amorfo, proporcionando simultáneamente una dispersión eficiente de dichos componentes dos elastoméricos en la matriz cristalina producida en la primera etapa de polimerización iii).

40 El polímero producido en (iv) es preferiblemente un copolímero de etileno que contiene de 15 a 75% p. de una alfa olefina C₃-C₁₀, opcionalmente que contiene porciones menores de un dieno, siendo por lo menos 60% soluble en xileno a temperatura ambiente. Preferiblemente, la alfa olefina se selecciona de propileno o buteno-1 y su contenido varía preferiblemente de 20 a 70%p.

45 La composición de polímero final obtenida por el proceso de la invención comprende preferiblemente 30-90 partes en peso, preferiblemente 40-80 partes en peso, de (A) un polímero de propileno que contiene opcionalmente cantidades menores de etileno y/o alfa olefinas C₄-C₁₀ siendo insolubles en xileno a 25°C y 10-70 preferiblemente 20-60 partes en peso de (B) un copolímero de etileno soluble en xileno preferiblemente que contiene de 20 a 70% de alfa olefina C₃-C₁₀. Dichas composiciones de polímero de propileno tienen una relación entre las viscosidades intrínsecas del polímero producido en (iii) y el del polímero producido en (iv) en tetrahidronaftaleno a 135°C de la porción soluble en xileno y de la porción insoluble en xileno a temperatura ambiente de 0,3 a 5.

El contenido de etileno total es mayor que 9%, preferiblemente mayor que 10% y más preferiblemente en el rango de 10 a 50% en peso.

50 El valor de la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno determinado en la composición de polímero de grado de reactor varía de 0,5 dl/g a 6,0 dl/g.

Las composiciones obtenidas de acuerdo con el proceso de la presente divulgación pueden obtenerse como grado de reactor con un valor de Velocidad de flujo en fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) que varía de 0,01

5 a 100 g/10min, preferiblemente de 0,1 a 70 y más preferiblemente de 0,2 a 60. Si se desea pueden reducirse de acuerdo con una técnica conocida para alcanzar un valor de MFR final adecuado para la aplicación seleccionada. La degradación química del polímero (reducción) se lleva a cabo en presencia de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos. Ejemplos de iniciadores de radicales que pueden usarse a estos efectos son 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)-hexano y dicumil-peróxido. El tratamiento de degradación se lleva a cabo usando las cantidades apropiadas de iniciadores de radicales libres y preferiblemente ocurre en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno.

Pueden usarse métodos, aparatos y condiciones operativas conocidas en la técnica para llevar a cabo este proceso.

10 Dependiendo de las condiciones operativas seleccionadas en las etapas definidas anteriormente de i) a iv), los copolímeros de propileno heterofásicos obtenidos por medio de la presente divulgación pueden usarse en un amplio rango de aplicaciones debido a la alta versatilidad del proceso reivindicado. Las principales ventajas se alcanzan en los siguientes campos:

- techos/geomembranas/bitumen en vista del equilibrio óptimo de fluidez, suavidad, soldabilidad;
- automotriz en vista del equilibrio óptimo de rigidez, resistencia al impacto, encogimiento, fluidez;
- 15 - moldeado por inyección en vista del equilibrio óptimo de fluidez, resistencia al impacto, rigidez y transparencia.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la divulgación sin limitarla de ninguna manera.

Caracterización

Los datos de los materiales de polímero de propileno se obtuvieron de acuerdo con los siguientes métodos:

20 Fracción soluble en xileno

25 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno se introducen en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos. El sólido obtenido de esta manera se filtra en papel de rápida filtración y el líquido filtrado se divide en dos alícuotas de 100 ml. Una alícuota de 100 ml del líquido filtrado se vierte en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. El residuo se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble en xileno.

30 Contenido de comonomero del polímero final

Mediante espectroscopía IR.

Relación molar de gases de alimentación

Determinada por cromatografía gaseosa

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

35 Determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Porosidad y área superficial con mercurio:

La medición se lleva a cabo mediante el uso de un "Porosímetro serie 2000" de Carlo Erba.

40 La porosidad se determina mediante la absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío (1·10⁻² mbar). Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja fluir lentamente hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a la altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm². Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel disminuye según la porosidad del material.

45 La porosidad (cm³/g), debido a poros de hasta 1 µm para los catalizadores (10 µm para polímeros), la curva de distribución de poros y el tamaño medio de los poros se calculan directamente a partir de la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen del mercurio y las válvulas de presión aplicadas

ES 2 667 683 T3

(todos estos datos son proporcionados y elaborados por el ordenador asociado al porosímetro, que se encuentra equipado con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba).

Densidad aparente vertida [g/cm³]: medida de acuerdo con DIN-53194

Procedimiento general para la preparación de aductos de MgCl₂·(EtOH)_m.

5 Una cantidad inicial de MgCl₂·2,8C₂H₅OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 de USP 4.399.054 pero operando a 3.000 rpm en lugar de 10.000. El aducto obtenido de esta manera que tiene un tamaño de partícula promedio de 87 μm se sometió entonces a desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C operando en corriente de nitrógeno hasta que el contenido de alcohol molar por mol de Mg sea 1,16.

10 Preparación de un componente catalizador sólido - procedimiento general.

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 1000 mL, purgado con nitrógeno, se introdujeron 500 mL de TiCl₄ a 0°C. Mientras se agitaba, se agregaron 30 gramos del aducto MgCl₂·1,16C₂H₅OH microesferoidal (preparado como se describió anteriormente). La temperatura se elevó hasta 120°C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos. Durante el aumento de la temperatura, se agregó una cantidad de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo como para tener una relación molar de Mg/succinato de 11. Después de los 60 minutos mencionados, se detuvo la agitación, el líquido se extrajo con sifón y el tratamiento con TiCl₄ se repitió a 100°C durante 1 hora en presencia de una cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno como para tener una relación molar de Mg/donante de 7. Después de ese tiempo la agitación se detuvo, el líquido se extrajo con sifón y el tratamiento con TiCl₄ se repitió a 100°C durante 30 min. Después de la sedimentación y la extracción con sifón a 75°C el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C.

20

Ejemplos 1-3 y ejemplo comparativo 1

Condiciones generales de polimerización

La polimerización se lleva a cabo de manera continua por medio de una configuración del proceso que comprende:

- un recipiente de 1,5 litros para el precontacto de los componentes del catalizador;
- 25 - un reactor de prepolimerización en bucle que tiene un volumen de 80 litros;
- una secuencia de dos reactores de lecho fluidizado conectados en serie, teniendo cada uno un volumen de 1,5 3 m³.

Ejemplo 1

Precontacto - Etapa i)

30 Se usó un sistema catalizador Ziegler-Natta como el catalizador de polimerización que comprende:

- un componente catalizador sólido preparado con el procedimiento descrito anteriormente;
- trietilaluminio (TEAL) como el cocatalizador;
- dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) como el donante externo.

35 Los componentes catalizadores sólidos anteriores se alimentan al recipiente de precontacto, la relación en peso de TEAL/catalizador sólido fue de 4, la relación en peso de TEAL/DCPMS fue 4.

Los componentes anteriores se pusieron en precontacto a una temperatura de 40°C durante 9 minutos.

Prepolimerización - Etapa ii)

40 El sistema catalizador retirado del recipiente de precontacto se alimentó de manera continua al reactor de bucle de prepolimerización junto con una corriente líquida de propileno y propano. La prepolimerización en el reactor de bucle se operó con una relación en peso de C₃H₈/C₃H₆ de 1,5, a la temperatura indicada en la Tabla 1.

Polimerización - Etapa iii)

45 Una suspensión de polipropileno se descargó de manera continua desde el reactor en bucle y se alimentó al primer reactor de lecho fluidizado donde el propileno se polimerizó usando H₂ como el regulador de peso molecular y en presencia de propano como diluyente inerte. Se alimentó etileno como comonomero a este reactor. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 80°C y a una presión de 2,0 MPa.

La composición de la fase gaseosa en el reactor de lecho fluidizado se especifica en la Tabla 1, así como algunas propiedades de la matriz semicristalina obtenida. Puede observarse a partir de la Tabla 1 que la resina de polipropileno tenía una densidad aparente vertida de $0,360 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad de $0,360 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ejemplo 2

5 Precontacto - Etapa i)

Llevado a cabo como se describe en el ejemplo 1 con la diferencia de que la temperatura de precontacto fue de 50°C .

Prepolimerización - Etapa ii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1

10 Polimerización - Etapa iii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1 con menores ajustes en la composición en fase gaseosa.

Puede observarse a partir de la Tabla 1 que la resina de polipropileno tenía una densidad aparente vertida de $0,340 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad de $0,443 \text{ cm}^3/\text{g}$. La fracción soluble en xileno ascendió a 7,5% en peso.

Ejemplo 3

15 Precontacto - Etapa i)

Llevado a cabo como se describe en el ejemplo 2 con la diferencia de que la relación en peso de TEAL/catalizador sólido fue de 8.

Prepolimerización - Etapa ii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1.

20 Polimerización - Etapa iii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1.

La resina de polipropileno tenía una densidad aparente vertida de $0,333 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad de $0,498 \text{ cm}^3/\text{g}$. La fracción soluble en xileno ascendió a 7,5% en peso.

Polimerización - Etapa iv)

25 El polímero semicristalino obtenido se descargó de manera continua desde el primer reactor, separado de propileno y propano por medio de un separador de gas/sólido y luego se introdujo en un segundo reactor de lecho fluidizado donde se preparó un copolímero de etileno/propileno de acuerdo con las condiciones operativas que se muestran en la Tabla 2. El copolímero de goma obtenido en la etapa iv) se caracteriza por una cantidad de polímero soluble en xileno de 52,4% en peso que tiene una viscosidad intrínseca de 2,45 dl/g. El índice de fusión "L" de la composición de polímero final es 3,54 dg/min y su cantidad de etileno de peso total es 15%.

30

Ejemplo comparativo 1

Precontacto - Etapa i)

Llevado a cabo como se describe en el ejemplo 1 con la diferencia de que la temperatura de precontacto fue de 30°C .

35 Prepolimerización - Etapa ii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1

Polimerización - Etapa iii)

Llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1

40 Puede observarse a partir de la Tabla 1 que la resina de polipropileno tenía una densidad aparente vertida de $0,375 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad de $0,324 \text{ cm}^3/\text{g}$. La fracción soluble en xileno ascendió a 7,9% en peso.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo una serie de tres pasadas, comprendiendo cada una precontacto con catalizador y polimerización de propileno en un autoclave equipado con un recipiente de precontacto. El equipo del recipiente de precontacto fue un reactor con camisa de 250 mililitros que bajo agitación mecánica se cargó con 75 mL de hexano, 0,76 gramos de

5 TEAL, 0,16 gramos de ciclohexilmetildimetoxi silano y 0,025 gramos de catalizador sólido preparado como se describió anteriormente a la temperatura y por el tiempo indicados en la Tabla 3. En atmósfera de propileno la suspensión de hexano, 1,25 NL de hidrógeno y 1,2 Kg de propileno se transfirieron a un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión y termómetro. El sistema se calentó hasta 70°C durante 10 min bajo agitación y se mantuvo en estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de los monómeros sin reaccionar y se secó al vacío. Las condiciones de precontacto y resultados de la polimerización se indican en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

10 Una serie de dos pasadas que comprenden precontacto con catalizador y polimerización de propileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 4 con la única diferencia que se usaron 0,025 gramos de catalizador sólido como se describe en el Ej. 1 del documento WO2008/015113. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de los monómeros sin reaccionar y se secó al vacío. Las condiciones de precontacto y resultados de la polimerización se indican en la tabla 3.

Tabla 1

	T° Etapa i)	Condiciones operativas Etapa ii)		Condiciones operativas Etapa iii)				Propiedades de la matriz semicristalina			
	°C	T(°C)	C ₃ ⁻ /C ₃ ⁺	H ₂ %mol	C ₃ ⁻ %mol	C ₃ ⁺ %mol	C ₂ ⁻ %mol	PBD g/m ³	MIL dg/min	XS %p.	C ₂ ⁻ %p.
Ej. 1	40	22	1,5	1,63	30,4	61,6	0,6	0,360	64	N.A.	3,5
Ej. 2	50	22	1,5	1,97	35,2	56,4	0,63	0,340	48	7,5	3,7
Ej. 3	50	22	1,5	1,61	32,1	69,1	0,6	0,333	62	7,5	3,5
Comp. 1	30	22	1,5	1,75	32,1	63,5	0,65	0,375	72	7,9	3,4

15

Tabla 2- Polimerización Etapa IV)

Condiciones operativas - 2do reactor	Ejemplo 3
Temperatura (°C)	60
Presión (MPa)	1,8
H ₂ (mol%)	1,9
C ₃ H ₆ (mol%)	42,9
C ₃ H ₈ (mol%)	50,1
C ₂ H ₄ (mol%)	7,5
H ₂ /C ₂ ⁻ (relación mol)	0,148
C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻) (relación mol)	0,257

Tabla 3

	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Rendimiento (Kg/g)	Densidad aparente (g/mL)	XI (%p.)
Ejemplo 4	5	20	18,8	0,343	97,8
	30	50	10,2	0,270	97,5
	30	60	5,5	0,220	97,2
Comp. 2	5	20	16,8	0,357	97,4
	30	50	5,3	0,300	96,6

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un (co)polímero de propileno poroso que tiene una porosidad, determinada por un método de absorción de mercurio, mayor que $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende (a) un componente catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de Ti-halógeno y al menos dos compuestos donantes de electrones uno de los cuales está presente en una cantidad de 50 a 90% en mol con respecto a la cantidad total de donantes y se selecciona de succinatos y el otro siendo seleccionado de 1,3 diéteres, (b) un alquilo de aluminio y opcionalmente (c) un compuesto donante de electrones externo y que comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo en el rango de 1 a 60 minutos, a una temperatura en el rango de 35 a 55°C ; opcionalmente
- (ii) prepolimerizar con una o más olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, hasta formar cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalizador sólido (a); y
- 15 (iii) polimerizar propileno en presencia opcional de cantidades menores de etileno y/o alfa olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ produciendo dicho (co)polímero de propileno poroso.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contacto de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 40 a 50°C .
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tiempo de la etapa de contacto (i) varía de 3 a 40 minutos.
- 20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación de peso (b)/(a) está en el rango de 5-10.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el componente catalizador (a) tiene un tamaño de partícula promedio mayor que $60 \mu\text{m}$.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la porosidad del polímero que proviene de la etapa (iii) varía preferiblemente de 0,33 a $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- 25 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en donde la porosidad del polímero que proviene de la etapa (iii) varía de 0,35 a $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual el componente catalizador (a) tiene una porosidad mayor que $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30