

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 584**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2009** **PCT/US2009/034881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010** **WO10082943**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2009** **E 09789477 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2315790**

54 Título: **Copolímero de impacto de propileno con alto índice de fusión y su método correspondiente**

30 Prioridad:

21.08.2008 WO PCT/US2008/073882
23.02.2009 US 390897

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2018

73 Titular/es:

W.R. GRACE & CO. - CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US

72 Inventor/es:

CHEN, LINFENG;
GOAD, JEFFREY, D. y
SHEARD, WILLIAM, G.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones :

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

ES 2 674 584 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

Copolímero de impacto de propileno con alto índice de fusión y su método correspondiente

5 Antecedentes

La demanda de copolímeros de impacto de propileno con alto índice de fusión continúa aumentando a medida que continúa creciendo la necesidad de polímeros más sofisticados. Los copolímeros de impacto de propileno en reactor son copolímeros producidos por medio de polimerización, y no incluyen visfraccionamiento, por ejemplo. Es difícil producir copolímeros de impacto de propileno de alto índice de fusión directamente mediante polimerización. Los catalizadores de polimerización convencionales habitualmente requieren el uso de concentraciones de hidrógeno muy altas para la formación de un polímero de fase de matriz con un índice de fusión superior al índice de fusión del copolímero de impacto de propileno final. En muchos casos, la provisión de una alta concentración de hidrógeno no es posible debido a los límites de operabilidad del reactor, preocupaciones de seguridad y/o consideraciones económicas.

Es deseable un proceso de polimerización para la producción de un copolímero de impacto de propileno de alto índice de fusión. Se desea adicionalmente un proceso para la producción de un copolímero de impacto de propileno de alto índice de fusión con alta resistencia al impacto. Además, se desea un proceso para la producción de un copolímero de impacto de propileno de alto índice de fusión con una alta resistencia al impacto con riesgo reducido, o sin riesgo, de interrupción del proceso.

Sumario

La presente divulgación proporciona procesos de polimerización para la producción de un copolímero de impacto de propileno con un alto índice de fusión. El copolímero de impacto de propileno de alto índice de fusión también puede tener una alta resistencia al impacto. Los procesos actuales son procesos en reactor y no incluyen el visfraccionamiento.

La presente invención proporciona un proceso de polimerización que comprende poner en contacto propileno y opcionalmente al menos otra olefina con una composición catalítica en un primer reactor de polimerización en condiciones de polimerización en fase gaseosa, la composición catalítica que comprende un procatalizador, un cocatalizador y un donador de electrones externo mixto (M-EED) que comprende un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y un agente limitante de la actividad (ALA); formar, en el primer reactor de polimerización, un polímero activo basado en propileno que tiene un índice de fusión superior a 100 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D1238-01 (230 °C, 2,16 kg); introducir el polímero activo basado en propileno en un segundo reactor de polimerización; poner en contacto el polímero activo basado en propileno con al menos una olefina en el segundo reactor en condiciones de polimerización; y formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min.

En una realización, el proceso incluye el mantenimiento de una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,3 en uno, o ambos, reactores.

En una realización, el proceso incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 µg/g. El contenido de compuestos volátiles se mide de acuerdo con el patrón VW PV3341.

En una realización, el reactor de polimerización es un reactor de polimerización en fase gaseosa.

En una realización, el proceso incluye el mantenimiento de una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,20 en el reactor.

En una realización, el proceso incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 µg/g.

La presente invención también proporciona un copolímero de impacto de propileno que comprende un polímero basado en propileno que tiene un índice de fusión (MFR) superior a 100 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238-01 (230 °C, 2,16 kg); un copolímero de propileno/etileno disperso dentro del polímero basado en propileno; y el copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min, un porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico (valor de F_c) del 5 % en peso al 50 % en peso, un porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno (valor de E_c) del 20 % en peso al 90 % en peso y al menos 5 ppm de un agente limitante de la actividad.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de un proceso mejorado para la producción de copolímero de impacto de propileno y la producción de copolímero de impacto de propileno de alto índice de fusión en particular.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de un copolímero de impacto de propileno mejorado.

Una ventaja del presente copolímero es la provisión de un copolímero de impacto de propileno no craqueado que tiene un alto índice de fusión.

Descripción detallada

En una realización, se proporciona un proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye polimerizar en fase gaseosa (o formar mediante polimerización en fase gaseosa) un polímero activo basado en propileno que tiene un índice de fusión (MFR) superior a 100 g/10 min. El MFR se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238-01 (230 °C, 2,16 kg). El polímero activo basado en propileno se forma en un primer reactor de polimerización en condiciones de polimerización (es decir, de polimerización en fase gaseosa). El proceso incluye además introducir el polímero activo basado en propileno en un segundo reactor de polimerización donde el polímero activo basado en propileno se pone en contacto con al menos una olefina distinta de propileno en condiciones de polimerización. El proceso incluye además formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min.

Como se usa en el presente documento, un "polímero activo" es un polímero que contiene una cantidad de catalizador activo (habitualmente incrustado en el mismo) que es capaz de su polimerización adicional tras la exposición a una olefina en condiciones de polimerización. En una realización, el catalizador activo incluido en el polímero activo basado en propileno es una composición catalítica autolimitada que incluye una composición de procatalizador, un cocatalizador y un donador de electrones externo mixto (M-EED). El M-EED incluye un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y un agente limitante de la actividad (ALA). Se entiende que el M-EED puede incluir tres o más SCA y/o dos o más ALA.

La composición de procatalizador de la presente composición catalítica puede ser una composición de procatalizador de Ziegler-Natta. Se puede usar cualquier procatalizador de Ziegler-Natta convencional en la presente composición catalítica. En una realización, la composición de procatalizador de Ziegler-Natta contiene un compuesto de metal de transición y un compuesto metálico del Grupo 2. El compuesto de metal de transición puede ser un complejo sólido derivado de un compuesto de metal de transición, por ejemplo, hidrocarbiloóxidos, hidrocarbilos, haluros de titanio, circonio, cromo o vanadio, o mezclas de los mismos.

El compuesto de metal de transición tiene la fórmula general TrX_x donde Tr es el metal de transición, X es un halógeno o un grupo hidrocarburo C_{1-10} o hidrocarbilo, y x es el número de dichos grupos X en el compuesto en combinación con un compuesto metálico del Grupo 2. Tr puede ser un metal del Grupo 4, 5 o 6. En una realización, Tr es un metal del Grupo 4, tal como titanio. X puede ser cloruro, bromuro, alcóxido C_{1-4} o fenóxido, o una mezcla de los mismos. En una realización, X es cloruro.

Ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados que pueden usarse para formar la composición de procatalizador de Ziegler-Natta son $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2C_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, y $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$. También se pueden usar mezclas de dichos compuestos de metal de transición. No se impone ninguna restricción sobre el número de compuestos de metal de transición siempre que esté presente al menos un compuesto de metal de transición. En una realización, el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio.

Los ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 2 adecuados incluyen haluros de magnesio, dialcoximagnesios, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carboxilatos de magnesio. En una realización, el compuesto metálico del Grupo 2 es dicloruro de magnesio.

En una realización, la composición de procatalizador de Ziegler-Natta es una mezcla de restos de titanio soportados o derivados de otros compuestos de magnesio. Los compuestos de magnesio adecuados incluyen cloruro de magnesio anhidro, aductos de cloruro de magnesio, dialcóxidos o arilóxidos de magnesio o dialcóxidos o arilóxidos de magnesio carboxilados. En una realización, el compuesto de magnesio es un dialcóxido (C_{1-4}) de magnesio, tal como dietoximagnesio.

Los ejemplos de restos de titanio adecuados incluyen alcóxidos de titanio, arilóxidos de titanio y/o haluros de titanio. Los compuestos utilizados para preparar la composición de procatalizador de Ziegler-Natta incluyen uno o más dialcóxidos (C_{1-4}) de magnesio, dihaluros de magnesio, alcoxihaluros de magnesio o mezclas de los mismos y uno o más tetraalcóxidos (C_{1-4}) de titanio, tetrahaluros de titanio, alcoxihaluros (C_{1-4}) de titanio o mezclas de los mismos.

Se puede usar una composición precursora para preparar la composición de procatalizador de Ziegler-Natta como se conoce comúnmente en la técnica. La composición precursora se puede preparar mediante la cloración de los compuestos de magnesio mezclados anteriores, compuestos de titanio, o mezclas de los mismos, y puede implicar el uso de uno o más compuestos, denominados "agentes de recorte", que ayudan a formar o solubilizar composiciones específicas a través de una metátesis sólida/sólida. Los ejemplos de agentes de recorte adecuados incluyen trialkilboratos, especialmente trietilborato, compuestos fenólicos, especialmente cresol, y silanos.

En una realización, la composición precursora es un compuesto de magnesio/titanio mixto de la fórmula

$Mg_dTi(OR_e)_fX_g$, en la que R_c es un hidrocarburo alifático o aromático con 1 a 14 átomos de carbono o COR' en la que R' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR_3 es igual o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; d es 0,5 a 56, o 2-4; o 3; f es 2-116, o 5-15; y g es 0,5-116, o 1-3, o 2. El precursor se puede preparar mediante precipitación controlada a través de la eliminación de un alcohol de la mezcla de reacción usada en su preparación. En una realización, el medio de reacción comprende una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, tal como clorobenceno, con un alcohol, especialmente etanol, y un agente de cloración inorgánico. Los agentes de cloración inorgánicos adecuados incluyen derivados clorados de silicio, aluminio y titanio, tales como tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, y tetracloruro de titanio en particular. Los agentes de cloración dan lugar a una cloración parcial que da como resultado un precursor que contiene un nivel relativamente alto de componente(s) alcoxi. La eliminación del alcohol de la solución utilizada en la cloración, da como resultado la precipitación del precursor sólido, que tiene una morfología y área superficial deseables. El precursor se separa del medio de reacción. Además, el precursor resultante es de tamaño de partícula particularmente uniforme y resistente al desmenuzamiento de las partículas, así como a la degradación del procatalizador resultante. En una realización, la composición del precursor es $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$.

El precursor a continuación se convierte en un procatalizador sólido por reacción adicional (halogenación) con un compuesto de haluro inorgánico, preferiblemente un compuesto de haluro de titanio, y la incorporación de un donador de electrones interno. Si no se ha incorporado ya al precursor en cantidad suficiente, el donador de electrones interno se puede añadir por separado antes, durante o después de la halogenación. Este procedimiento puede repetirse una o más veces, opcionalmente en presencia de aditivos o adyuvantes adicionales, y el producto sólido final se lava con un disolvente alifático. Cualquier método para preparar, recuperar y almacenar el procatalizador sólido es adecuado para usar en la presente divulgación.

Un método adecuado para la halogenación del precursor es hacer reaccionar el precursor a una temperatura elevada con un haluro de titanio tetravalente, opcionalmente en presencia de un diluyente de hidrocarburo o halohidrocarburo. El haluro de titanio tetravalente preferido es tetracloruro de titanio. El disolvente opcional de hidrocarburo o halohidrocarburo empleado en la producción del procatalizador de polimerización de olefina contiene preferiblemente hasta 12 átomos de carbono inclusive, o hasta 9 átomos de carbono inclusive. Ejemplos de hidrocarburos incluyen pentano, octano, benceno, tolueno, xileno, alquilbencenos y decahidronaftaleno. Ejemplos de halohidrocarburos alifáticos incluyen cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano y tetracloroetano. Ejemplos de halohidrocarburos aromáticos incluyen clorobenceno, bromobenceno, diclorobencenos y clorotoluenos. El halohidrocarburo alifático puede ser un compuesto que contiene al menos dos sustituyentes de cloruro, tales como tetracloruro de carbono o 1,1,2-tricloroetano. El halohidrocarburo aromático puede ser clorobenceno u o-clorotolueno.

La halogenación puede repetirse una o más veces, opcionalmente acompañada de un lavado con un líquido inerte tal como un hidrocarburo o halohidrocarburo alifático o aromático entre halogenaciones y después de la halogenación. Opcionalmente, se pueden emplear una o más extracciones que implican el contacto con un diluyente líquido inerte, especialmente un hidrocarburo alifático o aromático, o halohidrocarburo alifático o aromático, especialmente a una temperatura elevada superior a 100 °C, o superior a 110 °C, para eliminar especies lábiles, especialmente $TiCl_4$.

En una realización, la composición de procatalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de catalizador sólido obtenido (i) suspendiendo un dialcoxi magnesio en un hidrocarburo o halohidrocarburo aromático que es líquido a temperaturas normales, (ii) poniendo en contacto el dialcoxi magnesio con un haluro de titanio y además (iii) poniendo en contacto la composición resultante una segunda vez con el haluro de titanio, y poniendo en contacto el dialcoxi magnesio con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático en algún momento durante el tratamiento con el haluro de titanio en (ii).

En una realización, la composición de procatalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de catalizador sólido obtenido por (i) suspensión de un material precursor de la fórmula $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ (como se describe anteriormente) en un hidrocarburo aromático o hidrocarburo halogenado que es líquido a temperaturas normales, (ii) poniendo en contacto el precursor con un haluro de titanio y (iii) poniendo en contacto la composición resultante una segunda vez con el haluro de titanio y poniendo en contacto el precursor con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático en algún momento durante el tratamiento con el haluro de titanio en (ii).

La composición de procatalizador incluye un donador de electrones interno. Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones interno" es un compuesto añadido o formado de otro modo durante la formación de la composición de procatalizador que dona un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante. Sin estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que el donador de electrones interno ayuda a regular la formación de sitios activos, mejorando así la estereoselectividad del catalizador.

En una realización, el donador de electrones interno es un compuesto bidentado. Un "compuesto bidentado" como se usa en el presente documento, es un compuesto que contiene al menos dos grupos funcionales que contienen

oxígeno, los grupos funcionales que contienen oxígeno separados por al menos una cadena de hidrocarburo saturado C₂-C₁₀ que puede contener opcionalmente heteroátomo(s). El compuesto bidentado puede ser un ftalato, un diéter, un succinato, un dibenzoato de fenileno, un maleato, un malonato, un glutarato, un dialcoxibenceno, un bis (alcoxifenilo), un diol éster, un cetoéster, un éster alcoxialquílico, un bis (alcoxialquil) fluoreno, y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el donador de electrones interno es diisobutil ftalato y/o di-n-butil ftalato.

En una realización, el donador de electrones interno es 9,9-bis (metoximetil)-9H-fluoreno.

En una realización, el donador de electrones interno es un dibenzoato de fenileno.

La composición de procatalizador de Ziegler-Natta también puede incluir un material de soporte inerte. El soporte puede ser un sólido inerte que no altere adversamente el rendimiento catalítico del compuesto de metal de transición. Los ejemplos incluyen óxidos de metales, tales como alúmina y óxidos de metaloides, tales como sílice.

La presente composición catalítica incluye un cocatalizador. El cocatalizador para su uso con la composición de procatalizador de Ziegler-Natta anterior puede ser una composición que contiene aluminio. Ejemplos de composiciones adecuadas que contienen aluminio incluyen compuestos de organoaluminio, tales como hidruro de trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, dihaluro de alquilaluminio, alcóxido de dialquilaluminio y dialcóxido de alquilaluminio, que contienen de 1 a 10 o 1-6 átomos de carbono en cada grupo alquilo o alcóxido. En una realización, el cocatalizador es un compuesto de trialquilaluminio C₁₋₄, tal como trietilaluminio (TEA o TEA1). La relación molar de aluminio a titanio es de 10-200:1, o de 35-50:1. En una realización, la relación molar de aluminio a titanio es de 45:1.

La presente composición catalítica incluye un donador de electrones externo mixto (M-EED) que incluye un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y un agente limitante de la actividad (ALA). Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones externo" (o "EED") es un compuesto añadido independientemente de la formación de procatalizador que contiene al menos un grupo funcional que es capaz de donar un par de electrones a un átomo de metal. Sin estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que la provisión de uno o más donadores de electrones externos en la composición del catalizador afecta las siguientes propiedades del polímero formante: el nivel de tacticidad (es decir, el material soluble en xileno), el peso molecular (es decir, el índice de fusión), la distribución del peso molecular (MWD), punto de fusión, y/o el nivel de oligómero.

Los ejemplos de compuestos adecuados para el SCA incluyen compuestos de silicio, tales como alcoxisilanos; éteres y poliéteres, tales como alquil-, cicloalquil-, aril-, mezclas de alquil/aril-, mezclas de alquil/cicloalquil, y/o mezclas de cicloalquil/aril-éteres y/o poliéteres; ésteres y poliésteres, especialmente ésteres de alquilo, cicloalquilo y/o arilo de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, tales como ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos aromáticos; derivados de alquil- o cicloalquil-éter o tioéter de dichos ésteres o poliésteres, tales como derivados de alquiléter de ésteres alquílicos o diésteres de ácidos aromáticos monocarboxílicos o dicarboxílicos; y derivados sustituidos con heteroátomos del Grupo 15 o 16 de todos los anteriores; y compuestos de amina, tales como aminas cíclicas, alifáticas o aromáticas, más especialmente compuestos de pirrol o piridina; todos los SCA anteriores que contienen de 2 a 60 carbonos en total y de 1 a 20 carbonos en cualquier grupo alquilo o alquilenos, de 3 a 20 carbonos en cualquier grupo cicloalquilo o cicloalquilenos, y de 6 a 20 carbonos en cualquier grupo arilo o arilenos.

En una realización, SCA1 y/o SCA2 es una composición de silano que tiene la fórmula general (I):



en la que R, independientemente cada vez que aparece, es hidrógeno o un hidrocarbilo o un grupo amino, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos del Grupo 14, 15, 16 o 17. R contiene hasta 20 átomos sin contar hidrógenos y halógenos, R' es un grupo alquilo C₁₋₂₀, y m es 0, 1 o 2. En una realización, R es arilo, alquilo o aralquilo C₆₋₁₂, cicloalilo C₃₋₁₂, alquilo ramificado C₃₋₁₂, o un grupo amino cíclico C₃₋₁₂, R' es alquilo C₁₋₄, y m es 1 o 2.

En una realización, SCA1 es un dimetoxisilano. El dimetoxisilano puede contener al menos un grupo alquilo secundario y/o un grupo amino secundario directamente unido al átomo de silicio. Ejemplos de dimetoxisilanos adecuados incluyen dicitopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, t-butilisopropildimetoxisilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxisilano, bis (pirrolidino) dimetoxisilano, bis (perhidroisoquinolino) dimetoxisilano, y cualquier combinación de los anteriores.

En una realización, SCA1 es una composición promotora de la rigidez. Una "composición promotora de la rigidez", como se usa en el presente documento, es una composición que, excepto para la operación de acuerdo con las condiciones del proceso de la presente divulgación, aumenta o mejora la rigidez del polímero resultante bajo las

condiciones de polimerización de interés. Los ejemplos de promoción de la rigidez adecuada incluyen cualquiera de los dimetoxisilanos descritos anteriormente.

En una realización, SCA1 es dicitlopentildimetoxisilano.

5 En una realización, el SCA2 es un compuesto de silicio seleccionado de un dietoxisilano, un trietoxisilano, un tetraetoxisilano, un trimetoxisilano, un dimetoxisilano que contiene dos grupos alquilo lineales, un dimetoxisilano que contiene dos grupos alqueno, un diéter, un dialcoxibenceno y cualquier combinación de los mismos.

10 Ejemplos de compuestos de silicio adecuados para SCA2 incluyen dimetildimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, n-octilmetildimetoxisilano, n-octadecilmetildimetoxisilano, metildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 2-cloroetilmetildimetoxisilano, alildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoropropil) metildimetoxisilano, n-propilmetildimetoxisilano, clorometilmetildimetoxisilano, di-n-octildimetoxisilano, vinil (clorometil) dimetoxisilano, metilciclohexildietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, 1-(trietoxisilil)-2-(dietoximetilsilil) etano, n-octilmetildietoxisilano, octaetoxi-1,3,5-trisilapentano, n-octadecilmetildietoxisilano, metacriloxipropilmetildietoxisilano, 2-hidroxi-4-(3-metildietoxisilpropoxi) difenilcetona, 15 (3-glicidoxipropil) metildietoxisilano, dodecilmetildietoxisilano, dimetildietoxisilano, dietildietoxisilano, 1,1-dietoxi-1-silaciclopent-3-eno, clorometilmetildietoxisilano, bis (metildietoxisililpropil) amina, 3-aminopropilmetildietoxisilano, (metacriloximetil) metildietoxisilano, 1,2-bis (metildietoxisilil) etano y diisobutildietoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltrietoxisilano, benciltrietoxisilano, buteniltrietoxisilano, (trietoxisilil) ciclohexano, O-(viniloxibutil)-N-trietoxisililpropilcarbamato, 10-undeceniltrietoxisilano, n-(3-trietoxisililpropil) pirrol, N-[5-(trietoxisilil)-2-aza-1-oxopentil] caprolactama, (3,3,3-trifluoropropil) trimetoxisilano, trietoxisililundecanal etilenglicol acetal, (S)-N-trietoxisililpropil-O-mentocarbamato, trietoxisililpropiletilcarbamato, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, (3-trietoxisililpropilo)-t-butylcarbamato, estiriletiltrimetoxisilano, 2-(4-piridiletil) trietoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, (S)-N-1-feniletil-N'-trietoxisililpropilurea, (R)-N-1-feniletil-N'-trietoxisililpropilurea, N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminometiltrietoxisilano, fenetiltrimetoxisilano, pentiltrietoxisilano, n-octiltrietoxisilano, n-octiltrietoxisilano, 7-octeniltrietoxisilano, S- mercaptopropiltrimetoxisilano (octanoil), n-octadeciltrimetoxisilano, n-octadeciltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloximetiltrietoxisilano, metacriloximetiltrietoxisilano y O-(metacriloxietil)-N-(trietoxisililpropil) carbamato, tetrametoxisilano y/o tetraetoxisilano.

En una realización, SCA2 puede ser metilciclohexildietoxisilano, diisobutildietoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, di-n-butil-dimetoxisilano, benciltrimetoxisilano, but-3-eniltrietoxisilano, 1-(trietoxisilil)-2-penteno, (trietoxisilil) ciclohexano y cualquier combinación de los mismos.

35 En una realización, el SCA2 se selecciona de un dimetoxisilano que contiene dos grupos alquilo lineales, un dimetoxisilano que contiene dos grupos alqueno o hidrógeno, en el que uno o más átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un halógeno y cualquier combinación de los mismos.

40 En una realización, SCA2 puede ser un diéter, un dímero de un diéter, un dialcoxibenceno, un dímero de un dialcoxibenceno, un dialcoxibenceno unido por un grupo hidrocarbonado lineal y cualquier combinación de los mismos. Se observa que los diéteres para el ALA que se exponen a continuación se aplican igualmente como ejemplos para el diéter de SCA2.

45 En una realización, SCA2 es una composición promotora del índice de fusión. Una "composición promotora del índice de fusión", como se usa en el presente documento, es una composición que, excepto para la operación según las condiciones del proceso de la presente divulgación, aumenta el índice de fusión de un polímero resultante bajo las condiciones de polimerización de interés. La composición que promueve el índice de fusión puede ser cualquier composición de silano adecuada como SCA2 como se describe anteriormente, un diéter, un alcoxibenceno, un éster, una cetona, una amida y/o una amina.

50 El M-EED incluye un agente limitante de la actividad (ALA). Un "agente limitante de la actividad", tal como se usa en la presente memoria, es un material que reduce la actividad del catalizador a temperatura elevada, concretamente en un reactor de polimerización en condiciones de polimerización a una temperatura superior a aproximadamente 100 °C. La provisión de ALA da como resultado una composición catalítica autolimitada. Tal como se usa en el presente documento, una composición catalítica "autolimitada" es una composición catalítica que demuestra una actividad disminuida a una temperatura superior a aproximadamente 100 °C. En otras palabras, "autolimitada" es la disminución de la actividad del catalizador cuando la temperatura de reacción aumenta por encima de 100 °C en comparación con la actividad del catalizador en condiciones normales de polimerización con una temperatura de reacción generalmente inferior a 80 °C. Además, como norma práctica, si un proceso de polimerización, tal como una polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa que se realiza en condiciones de procesamiento normales es capaz de interrumpir y da lugar al colapso del lecho con riesgo reducido con respecto a la aglomeración de partículas de polímero, se dice que la composición del catalizador es "autolimitada".

65 Como medida estandarizada de la actividad de polimerización a temperaturas elevadas para su uso en la presente memoria, las actividades del catalizador se ajustan para compensar las diferentes concentraciones de monómeros

debido a la temperatura. Por ejemplo, si se usan condiciones de polimerización en fase líquida (suspensión o solución), se incluye un factor de corrección para tener en cuenta la solubilidad reducida del propileno en la mezcla de reacción a temperaturas elevadas. Es decir, la actividad del catalizador está "normalizada" para compensar la disminución de la solubilidad en comparación con la temperatura más baja, especialmente una norma de 67 °C. La actividad "normalizada", a temperatura T, o A_T, se define como la actividad medida o (peso de polímero/catalizador de peso/hora) a temperatura T, multiplicado por un factor de corrección de la concentración, [P(67)]/[P(T)], donde [P(67)] es la concentración de propileno a 67 °C y [P(T)] es la concentración de propileno a temperatura T. La ecuación para la actividad normalizada se proporciona a continuación.

$$\text{Actividad normalizada (A)} = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{Actividad (T)}$$

En la ecuación, la actividad a temperatura T se multiplica por una relación o la concentración de propileno a 67 °C a la concentración de propileno a temperatura T. La actividad normalizada resultante (A), ajustada por la disminución de la concentración de propileno con el aumento de temperatura, se puede utilizar para la comparación de las actividades del catalizador en diferentes condiciones de temperatura. Los factores de corrección se enumeran a continuación para las condiciones utilizadas en la polimerización en fase líquida.

67 °C	85 °C	100 °C	115 °C	130 °C	145 °C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,70

El factor de corrección supone que la actividad de polimerización aumenta linealmente con la concentración de propileno en las condiciones empleadas. El factor de corrección es una función del disolvente o diluyente utilizado. Por ejemplo, los factores de corrección enumerados anteriormente son para una mezcla de hidrocarburos alifáticos C₆₋₁₀ común (Isopar™ E, disponible en Exxon Chemical Company). En condiciones de polimerización en fase gaseosa, la solubilidad del monómero normalmente no es un factor y la actividad generalmente no está corregida por la diferencia de temperatura. Es decir, la actividad y la actividad normalizada son las mismas.

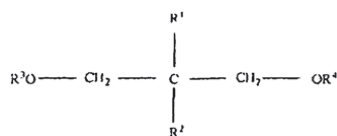
La "relación de actividad normalizada" se define como A_T/A₆₇, donde A_T es la actividad a la temperatura T y A₆₇ es la actividad a 67 °C. Este valor puede usarse como un indicador del cambio de actividad en función de la temperatura. Por ejemplo, un A₁₀₀/A₆₇ igual a 0,30 muestra que la actividad del catalizador a 100 °C es solo el 30 por ciento de la actividad del catalizador a 67 °C. Se ha encontrado que a 100 °C, una relación A₁₀₀/A₆₇ del 35 % o menos produce un sistema catalítico que es un sistema autoextinguible.

El ALA puede ser un éster aromático o un derivado del mismo, un éster alifático o un derivado del mismo, un diéter, un éster de poli (alquilenglicol) y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de ésteres aromáticos adecuados incluyen ésteres alquílicos o cicloalquílicos C₁₋₁₀ de ácidos monocarboxílicos aromáticos. Los derivados sustituidos adecuados de los mismos incluyen compuestos sustituidos tanto en el anillo o anillos aromáticos como en el grupo éster con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos del Grupo 14, 15 o 16, especialmente oxígeno. Los ejemplos de dichos sustituyentes incluyen grupos (poli) alquiléter, cicloalquileter, ariléter, aralquiléter, alquiltiohidro, ariltioéter, dialquilamina, diarilamina, diaralquilamina y trialquilsilano. El éster del ácido carboxílico aromático puede ser un éster de hidrocarbilo C₁₋₂₀ del ácido benzoico en el que el grupo hidrocarbilo no está sustituido o está sustituido con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos del Grupo 14, 15 o 16 y sus derivados del (poli) hidrocarbilo C₁₋₂₀ éter, o benzoatos de alquilo C₁₋₄ y derivados de anillos alquilados C₁₋₄ de los mismos, o benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, p-metoxibenzoato de metilo, p-etoxibenzoato de metilo, p-metoxibenzoato de etilo y p-etoxibenzoato de etilo. En una realización, el éster del ácido carboxílico aromático es p-etoxibenzoato de etilo.

En una realización, el ALA es un éster alifático. El éster alifático puede ser un éster de ácido alifático C_{1-C30}, puede ser un mono o un poli (dos o más) ésteres, puede ser de cadena lineal o ramificada, puede ser saturado o insaturado y cualquier combinación de los mismos. El éster C_{4-C30} de ácido alifático también puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos del Grupo 14, 15 o 16. Ejemplos de ésteres de ácidos alifáticos C_{4-C30} adecuado incluyen ésteres de alquilo C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₄₋₃₀, ésteres de alquilo C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₈₋₂₀, alil C₁₋₁ mono y diésteres de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos C₄₋₂₀, ésteres de alquilo C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos alifáticos y ácidos dicarboxílicos C₈₋₂₀, y derivados monocarboxilato o policarboxilato C₄₋₂₀ de (poli) glicoles C₂₋₁₀₀ o (poli) glicol ésteres C₂₋₁₀₀. En una realización adicional, el éster de ácido alifático C_{4-C30} puede ser miristato de isopropilo y/o sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el ALA es miristato de isopropilo.

En una realización, el ALA es un diéter. El diéter puede ser un dialquil diéter representado por la siguiente fórmula,



en la que R^1 a R^4 son independientemente entre sí un grupo alquilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener opcionalmente un heteroátomo del grupo 14, 15, 16 o 17, con la condición de que R^1 y R^2 puedan ser un átomo de hidrógeno. Los ejemplos de compuestos adecuados de dialquiléter incluyen dimetiléter, dietiléter, dibutiléter, metil etil éter, metil butil éter, metil ciclohexil éter, 2,2-dimetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dietoxipropano, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dietoxipropano y 9,9-bis (metoximetil) fluoreno. En una realización adicional, el compuesto de dialquil éter es 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano.

En una realización, el ALA es un éster de poli (alquilenglicol). Ejemplos de ésteres de poli (alquilenglicol) adecuados incluyen mono- o diacetatos de poli (alquilenglicol), mono- o di-miristatos de poli (alquilenglicol), mono- o di-lauratos de poli (alquilenglicol), mono- o di-oleatos de poli (alquilenglicol), tri (acetato) de glicerilo, tri-éster de glicerilo de ácidos carboxílicos alifáticos C_{2-40} y cualquier combinación de los mismos. En una realización, el resto de poli (alquilenglicol) del éster de poli (alquilenglicol) es un poli (etilenglicol).

En una realización, la relación molar de aluminio a ALA puede ser de 1,4-85:1, o 2,0-50:1, o 4-30:1. Para el ALA que contiene más de un grupo carboxilato, todos los grupos carboxilato se consideran componentes efectivos. Por ejemplo, se considera que una molécula de sebacato contiene dos grupos funcionales de carboxilato que tienen dos moléculas funcionales efectivas.

En una realización, la composición catalítica incluye una relación molar o Al a M-EED de 0,5-25:1, o de 1,0 a 20:1, o de 1,5 a 15:1, o inferior a 6,0, o inferior a 5, o inferior a 4,5.

En una realización, la relación molar Al:M-EED es de 0,5-4,0:1. Sin querer estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la relación Al/M-EED de 0,5:1 a 4,0:1 proporciona una cantidad suficiente de aluminio para soportar la reacción de polimerización a temperaturas de polimerización normales. Sin embargo, a temperatura elevada (debido a una excursión de temperatura o un trastorno del proceso, por ejemplo), más especies de aluminio reaccionan con otros componentes catalíticos. Esto da lugar a una deficiencia de aluminio que ralentiza la reacción de polimerización. La deficiencia de aluminio causa una reducción correspondiente en el número de donadores de electrones complejados con el aluminio. Los pares de electrones libres de los donadores no complejados envenenan el sistema catalítico, que autoextingue la reacción.

Tal como se usa en el presente documento, "SCA total" es la cantidad combinada (en moles) de SCA1 y SCA2. En otras palabras, SCA total = SCA1 (mol) + SCA2 (mol). La cantidad de ALA en M-EED mejora la capacidad de autolimitación del catalizador a temperatura elevada, mientras que la cantidad de SCA1 proporciona rigidez y SCA2 proporciona índice de fusión en el polímero resultante. La relación molar total de SCA a ALA es de 0,43-2,33:1, o 0,54-1,85:1, o 0,67-1,5:1. La relación molar de SCA1 a SCA total es de 0,2-0,5:1, 0,25-0,45:1, o 0,30-0,40:1. Los solicitantes han descubierto sorprendente e inesperadamente que una relación molar controlada de: (1) SCA1 a SCA2, y/o (2) SCA total a ALA y/o (3) SCA1 a SCA total produce un polímero resultante con las propiedades únicas de alto índice de fusión y alta rigidez junto con la propiedad de operabilidad de un catalizador autolimitante.

En una realización, la relación molar de SCA total a ALA es de 0,43-2,33:1 y la relación molar de SCA1 a SCA total es de 0,2-0,5:1.

En una realización, la composición catalítica incluye una relación molar de Al a SCA total de 1,4-85:1 o de 2,0-50:1 o de 4,0-30:1.

En una realización, la composición catalítica incluye una relación molar de SCA total a ALA que es inferior a 1,0. Sorprendente e inesperadamente, se ha encontrado que mantener la relación molar de SCA total a ALA a menos de 1,0 mejora significativamente la operabilidad del reactor.

En una realización, el M-EED comprende dicitopentildimetoxisilano (SCA1), una composición promotora del índice de fusión (SCA2) y miristato de isopropilo (ALA). En una realización adicional, SCA2 se selecciona de metilciclohexildietoxisilano, diisobutildietoxisilano, di-n-butil-dimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, benciltriethoxisilano, buteniltriethoxisilano, (triethoxisilil) ciclohexano, tetraethoxisilano, 1-etoxi-2-(6-(2-etoxifenoxi) hexiloxi) benceno, 1-etoxi-2-n-pentoxibenceno y cualquier combinación de los mismos.

Las relaciones molares entre diversos componentes de la presente composición catalítica se exponen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Relación molar	Rango
Al a Ti	10-200:1
Al a M-EED	0,5-25:1
Ti a M-EED	1-100:1
Al a SCA total	1,4-85:1
Al a ALA	1,4-85:1
SCA total a ALA	0,43-2,33:1
SCA1 a SCA2	0,1-1,0:1
SCA1 a SCA total	0,2-0,5:1

La presente composición catalítica puede comprender dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

- 5 En una realización, la formación del polímero activo basado en propileno se produce por medio de un proceso de polimerización en fase gaseosa, por lo que la composición catalítica se pone en contacto con propileno y opcionalmente con una o más olefinas en el primer reactor de polimerización. Se pueden introducir opcionalmente uno o más monómeros de olefina en el primer reactor de polimerización junto con el propileno para reaccionar con el catalizador y formar un polímero, un copolímero (o un lecho fluidizado de partículas de polímero). Los ejemplos de monómeros olefínicos adecuados incluyen etileno, α -olefinas C_{4-20} , tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno; diolefinas C_{4-20} , tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitlopentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} sustituidos con halógeno tales como cloroestireno y fluoroestireno.

- 15 Como se usa en este documento, las "condiciones de polimerización" son parámetros de temperatura y presión dentro de un reactor de polimerización adecuados para promover la polimerización entre la composición catalítica y una olefina para formar el polímero deseado. El proceso de polimerización puede ser una fase gaseosa, una suspensión o un proceso de polimerización en masa, que funciona en uno o más de un reactor de polimerización. Por consiguiente, el reactor de polimerización puede ser un reactor de polimerización en fase gaseosa, un reactor de polimerización en fase líquida o una combinación de los mismos.

- 25 Se entiende que la provisión de hidrógeno en el reactor de polimerización es un componente de las condiciones de polimerización. Durante la polimerización, el hidrógeno es un agente de transferencia de cadena y afecta el peso molecular (y correspondientemente el índice de fusión) del polímero resultante.

- 30 En una realización, la polimerización se produce por medio de polimerización en fase gaseosa. Como se usa en este documento, "polimerización en fase gaseosa" o "polimerizar en fase gaseosa" es el paso de un medio de fluidización ascendente, el medio de fluidización que contiene uno o más monómeros, en presencia de un catalizador a través de un lecho fluidizado de partículas de polímero mantenidas en un estado fluidizado por el medio fluidizante. "Fluidización", "fluidizado" o "fluidizar" es un proceso de contacto gas-sólido en el que un lecho de partículas de polímero finamente divididas se eleva y se agita por una corriente ascendente de gas. La fluidización ocurre en un lecho de partículas cuando un flujo ascendente de fluido a través de los intersticios del lecho de partículas alcanza un diferencial de presión y un incremento de la resistencia de fricción que excede el peso de la partícula. Por lo tanto, un "lecho fluidizado" es una pluralidad de partículas de polímero suspendidas en un estado fluidizado por una corriente de un medio de fluidización. Un "medio de fluidización" es uno o más gases de olefina, opcionalmente un gas portador (tal como H_2 o N_2) y opcionalmente un líquido (tal como un hidrocarburo), que asciende a través del reactor de fase gaseosa.

- 40 Un reactor de polimerización en fase gaseosa típico (o reactor de fase gaseosa) incluye un recipiente (es decir, el reactor), el lecho fluidizado, una placa de distribución, tuberías de entrada y salida, un compresor, un ciclo enfriador de gas o intercambiador de calor y un sistema de descarga del producto. El recipiente incluye una zona de reacción y una zona de reducción de velocidad, cada una de las cuales se encuentra encima de la placa de distribución. El lecho está ubicado en la zona de reacción. En una realización, el medio fluidizante incluye gas propileno y al menos otro gas tal como una olefina y/o un gas portador tal como hidrógeno o nitrógeno. En una realización, la polimerización en fase gaseosa se realiza en modo de condensación.

- 50 En una realización, la puesta en contacto tiene lugar mediante la alimentación de la composición catalítica en el reactor de polimerización y la introducción de la olefina en el reactor de polimerización. En una realización, el proceso incluye poner en contacto la olefina con un cocatalizador. El cocatalizador puede mezclarse con la composición de procatalizador (premezcla) antes de la introducción de la composición de procatalizador en el reactor de polimerización. En otra realización, el cocatalizador se añade al reactor de polimerización independientemente de la composición de procatalizador. La introducción independiente del cocatalizador en el reactor de polimerización puede ocurrir simultáneamente, o sustancialmente de forma simultánea, con la alimentación de la composición de procatalizador.

En una realización, el proceso incluye mezclar o combinar de otro modo el M-EED con la composición de procatalizador. El M-EED puede complejarse con el cocatalizador y/o mezclarse con la composición de procatalizador (premezcla) antes del contacto entre la composición catalítica y el propileno. En otra realización, el M-EED (o sus componentes individuales) se puede añadir independientemente al reactor de polimerización.

En una realización, el proceso de polimerización incluye mantener una relación molar de hidrógeno a propileno (" H_2/C_3 ") inferior a 0,30 (es decir, 0,30:1), o inferior a 0,20, o inferior a 0,18, o inferior a 0,16, o inferior a 0,08 en el primer reactor. Aunque se puede lograr un alto índice de fusión utilizando un alto nivel de hidrógeno, se ha encontrado que los polímeros basados en propileno que se producen a través de una relación molar de H_2/C_3 superior a 0,30 aceleran significativamente la reacción no deseada de hidrogenación de propileno en presencia de acero al carbono oxidado de un reactor y reducen la actividad del catalizador. Por otro lado, el polímero basado en propileno resultante formado mediante el presente proceso evita cantidades excesivas de resto catalítico ya que la relación molar de H_2/C_3 es inferior a 0,3.

Por otra parte, un valor de la relación molar de H_2/C_3 bajo, tal como el valor actual inferior a 0,30, mejora la productividad del catalizador. A medida que aumenta el valor de la relación molar de H_2/C_3 , más hidrógeno desplaza mayores cantidades de propileno. El desplazamiento de hidrógeno del propileno disminuye la cantidad de propileno disponible para la reacción con la composición del catalizador. Por lo tanto, un gran valor para la relación molar de H_2/C_3 indica que hay menos propileno disponible para polimerizar. Menos propileno disponible para la reacción se traduce en menos polímero producido, una indicación de una menor actividad del catalizador y una menor productividad del reactor.

Por el contrario, la presente composición catalítica permite la formación de polímero basado en propileno de alto índice de fusión por medio de una baja relación molar de H_2/C_3 , concretamente, una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,3. Por lo tanto, la respuesta de hidrógeno mejorada de la presente composición catalítica mejora la actividad del catalizador y mejora la productividad.

En una realización, el proceso de polimerización incluye mantener una presión parcial de hidrógeno por debajo de aproximadamente 80 psi, o por debajo de aproximadamente 71 psi, o por debajo de aproximadamente 63 psi.

En una realización, el proceso incluye autolimitar el proceso de polimerización cuando la temperatura en el reactor es superior a 100 °C.

En una realización, el proceso incluye formar el polímero basado en propileno en un único reactor de polimerización.

Los solicitantes han descubierto sorprendente e inesperadamente que la presencia del donador de electrones externo mixto proporciona una composición catalítica que es autolimitada y produce polímeros basados en propileno con una alta rigidez y un alto índice de fusión en un único reactor de polimerización en condiciones de polimerización convencionales. Sin querer estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el ALA mejora la operabilidad en el reactor de polimerización al evitar una reacción de fuga, la laminación del polímero y/o la aglomeración de polímero causada por calor excesivo. La provisión de SCA1 y SCA2 permite la formación de una alta rigidez (es decir, T_{MF} superior a 170 °C)/alto índice de fusión (es decir, polímero a base de propileno superior a 50, 60, 70 o 100 g/10 min) con la utilización de niveles de hidrógeno convencionales.

En particular, el presente proceso produce ventajosamente un polímero basado en propileno con alta rigidez y alto índice de fusión sin reducción de viscosidad, una técnica convencional para aumentar el MFR más allá de las limitaciones del uso de hidrógeno de un polímero basado en propileno de alta rigidez de grado reactor como se ha descrito previamente. El término "visfraccionamiento" (o "craqueo"), tal como se usa en el presente documento, es la degradación térmica y/o química de un polímero en segmentos de cadena de polímero más pequeños. El visfraccionamiento habitualmente incluye poner un polímero (tal como polipropileno) en un estado fundido en presencia de un iniciador de radicales libres (tal como un peróxido) para degradar el polipropileno en segmentos de cadena de polipropileno más pequeños. El visfraccionamiento es un procedimiento después del reactor. Se entiende que los presentes procesos para producir copolímero de impacto de propileno son procesos de polimerización en el reactor. Por lo tanto, los presentes procesos para producir copolímero de impacto de propileno no incluyen visfraccionamiento.

El visfraccionamiento tiene muchos efectos secundarios tales como la formación de productos de descomposición (que a menudo causan problemas de olor y de incompatibilidad con alimentos), un coste adicional y una reducción en la rigidez del polímero. El visfraccionamiento aumenta el índice de fusión pero disminuye el peso molecular promedio en peso de un polímero. El visfraccionamiento altera la estructura física y química del polímero inicial. Por ejemplo, un homopolímero de polipropileno visfraccionado exhibirá una reducción en las propiedades físicas y/o mecánicas (es decir, un módulo de tracción más bajo, un módulo de flexión más bajo) en comparación con un homopolímero de propileno no craqueado con el mismo MFR.

En una realización, el presente proceso forma un polímero basado en propileno no craqueado. Un polímero que no está craqueado no se ha sometido a un procedimiento de visfraccionamiento. En otras palabras, un polímero no

craqueado es un polímero degradado no térmicamente y/o no químicamente. Un polímero no craqueado no presenta una disminución de las propiedades físicas y/o mecánicas relacionadas con el peso molecular (tales como el módulo de flexión y/o las propiedades de tracción), como lo hace un polímero visfraccionado al mismo MFR. Además, un polímero no craqueado no experimenta productos de descomposición (que a menudo causan problemas de olor y de incompatibilidad con alimentos) como lo hace un polímero visfraccionado.

En una realización, el proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene una o más de las siguientes propiedades: (i) un homopolímero de propileno no craqueado; (ii) un MFR superior a 50 g/10 min, o superior a 60 g/10 min, o superior a 70 g/10 min, o superior a 100 g/10 min; (iii) un contenido de solubles de xileno de menos del 4 % en peso, o menos del 3 % en peso, o del 0,1 % en peso a menos del 2,0 % en peso; (iv) una T_{MF} superior a 165 °C, o superior a 170 °C; (v) un contenido de ALA de al menos 5 ppm a 150 ppm; (vi) un contenido de oligómero posreactor (los "oligómeros" son compuestos $C_{12}-C_{21}$) inferior a 3000 ppm, o inferior a 2500 ppm, o de 500 ppm a 3000 ppm; y/o (vii) un contenido de oligómero posreactor un 10 %, o un 20 %, o un 40 % inferior al contenido de oligómero correspondiente de un polímero basado en propileno formado por una composición catalítica que contiene una única composición SCA promotora de la rigidez (y opcionalmente un ALA) en condiciones de polimerización similares. El término "contenido de oligómero posreactor", como se usa en el presente documento, es el contenido de oligómero del polímero basado en propileno resultante inmediatamente después de la salida del reactor de polimerización. En otras palabras, el "contenido de oligómero posreactor" es el contenido de oligómero antes de cualquier procedimiento de lavado, procedimiento de calentamiento y/o procedimiento de refinado posteriores a la polimerización.

En una realización, el polímero basado en propileno no craqueado es un homopolímero de propileno. En una realización adicional, el polímero a base de propileno tiene una toxicidad baja o nula, unos productos de descomposición bajos o nulos y un olor desagradable bajo o nulo.

En una realización, el polímero activo basado en propileno puede producirse como se describe en la solicitud pendiente de tramitación 12/390.785 (Expediente n.º 68316), presentado el 23 de febrero de 2009.

El presente proceso incluye introducir el polímero activo basado en propileno en un segundo reactor de polimerización. En una realización, el primer reactor de polimerización y el segundo reactor de polimerización funcionan en serie, por lo que el efluente del primer reactor de polimerización se carga al segundo reactor de polimerización y se añaden uno o más monómeros de olefina adicionales (o diferentes) al segundo reactor de polimerización para continuar la polimerización. En otra realización, cada uno del primer reactor de polimerización y el segundo reactor de polimerización es un reactor de polimerización en fase gaseosa.

El proceso incluye poner en contacto el polímero activo basado en propileno con al menos una olefina en el segundo reactor de polimerización en condiciones de polimerización, y formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D1238-01. La al menos una olefina incluye una olefina distinta de propileno.

En una realización, el proceso incluye formar un polímero activo basado en propileno con un MFR superior a 160 g/10 min y formar un copolímero de impacto de propileno con un MFR superior a 85 g/10 min. En otra realización, el proceso incluye formar un polímero activo basado en propileno con un MFR superior a 200 g/10 min y formar un copolímero de impacto de propileno con un MFR superior a 100 g/10 min. En otra realización, el proceso incluye formar un polímero activo basado en propileno con un MFR superior a 300 g/10 min y formar un copolímero de impacto de propileno con un MFR superior a 150 g/10 min.

El copolímero de impacto de propileno es un copolímero heterofásico. Como se usa en este documento, un "copolímero heterofásico" es un polímero de fase múltiple que tiene una fase polimérica continua (también denominada fase matriz) y una fase discontinua de polímero (también denominada fase elastomérica o fase de goma o caucho) dispersa dentro de la fase de polímero continuo. El polímero basado en propileno producido en el primer reactor es la fase continua. La olefina se polimeriza en presencia del polímero basado en propileno en el segundo reactor y forma la fase discontinua. Un copolímero heterofásico puede contener más de dos fases de polímero.

La olefina introducida en el segundo reactor puede ser propileno, etileno, una α -olefina C_{4-20} (como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno) o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el propileno y el etileno se ponen en contacto con el polímero activo basado en propileno en el segundo reactor para formar un copolímero de impacto de propileno con un copolímero de propileno/etileno como fase discontinua.

En una realización, el copolímero de impacto de propileno tiene un valor de Fc del 5 % en peso al 50 % en peso, o del 10 % en peso al 40 % en peso, o del 20 % en peso al 30 % en peso. Como se usa en este documento, "fracción de copolímero" ("Fc") es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico. El valor de Fc se basa en el peso total del copolímero de impacto de propileno.

El copolímero de impacto de propileno puede tener un valor de Ec del 20 % en peso al 90 % en peso, o del 30 % en peso al 80 % en peso, o del 40 % en peso al 60 % en peso. Como se usa en este documento, "contenido de etileno" ("Ec") es el porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno. El valor de Ec se basa en el peso total de la fase discontinua (o caucho).

5 En una realización, el proceso de polimerización incluye mantener una relación molar de hidrógeno a propileno (" H_2/C_3 ") inferior a 0,3 en el primer reactor de polimerización, y/o en el segundo reactor de polimerización. Se ha encontrado que los polímeros basados en propileno producidos por medio de una relación molar de H_2/C_3 superior a 0,3 contienen cantidades excesivas de residuos catalíticos tales como titanio y/o cloro. El polímero resultante basado
10 en propileno formado mediante el presente proceso evita cantidades excesivas de resto catalítico ya que la relación molar de H_2/C_3 es inferior a 0,3.

15 En una realización adicional, el proceso incluye el mantenimiento de una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,10, o inferior a 0,08, o inferior a 0,04, o inferior a 0,03, en el segundo reactor de polimerización. Los solicitantes han descubierto sorprendente e inesperadamente que mantener la relación molar de H_2/C_3 a menos de 0,3 (y/o mantener la relación molar de H_2/C_3 a menos de 0,1 en el segundo reactor) reduce el consumo de hidrógeno y mejora la actividad del catalizador dado que una presencia más baja de hidrógeno disminuye la presión parcial del propileno y/u otra olefina.

20 Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que la composición del catalizador del presente proceso contribuye al bajo nivel de contenido de compuestos volátiles del copolímero de impacto de propileno resultante. En una realización, el proceso incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 $\mu\text{g/g}$. Tal como se usa en el presente documento, "compuestos volátiles" son sustancias que contienen carbono que se eliminan como vapor a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente
25 elevadas, a partir de un polímero. El contenido de compuestos volátiles es inferior a 65 $\mu\text{g/g}$, o inferior a 60 $\mu\text{g/g}$, o inferior a 50 $\mu\text{g/g}$, o de 10 $\mu\text{g/g}$ a menos de 65 $\mu\text{g/g}$. El contenido de compuestos volátiles se determina de acuerdo con la norma PV-3341 de Volkswagen (VW).

30 La baja cantidad de contenido de compuestos volátiles del presente copolímero de impacto de propileno ventajosamente reduce, o elimina, un procedimiento de purga posterior. Los copolímeros de impacto de propileno convencionales habitualmente requieren una purga de nitrógeno y/o purga de vapor (durante varios días) para reducir el contenido de compuestos volátiles a niveles aceptables, particularmente para aplicaciones que requieren un bajo contenido de compuestos volátiles, tales como aplicaciones de contenedores de alimentos. El bajo contenido de compuestos volátiles del presente copolímero de impacto de propileno disminuye el tiempo de purga o elimina
35 por completo el procedimiento de purga.

En una realización, el proceso incluye autolimitar la reacción de polimerización cuando la temperatura es superior a 100 °C en el primer reactor de polimerización y/o el segundo reactor de polimerización. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el ALA mejora la operabilidad en el reactor de polimerización evitando una
40 reacción de fuga, laminación del polímero, y/o aglomeración del polímero causada por el calor excesivo formado durante la polimerización en cualquier reactor.

45 En una realización, el proceso incluye la introducción de M-EED, o uno o más de sus componentes en el segundo reactor. Por lo tanto, se pueden añadir el primer agente de control de la selectividad (SCA1), el segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y/o el agente limitante de la actividad (ALA), por separado o en cualquier combinación, al segundo reactor.

El proceso puede comprender dos o más realizaciones descritas en este documento.

50 La presente divulgación proporciona otro proceso. En una realización, se proporciona un proceso de polimerización que incluye poner en contacto, en un reactor de polimerización en condiciones de polimerización, al menos una olefina con un polímero activo basado en propileno. El polímero activo basado en propileno tiene un índice de fusión superior a 100 g/10 min.

55 El proceso incluye además formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión de al menos 85 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238-01 (230 °C, 2,16 kg de peso). En una realización, el polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 150 g/10 min y el copolímero de impacto de propileno tiene un MFR superior a 100 g/10 min. En otra realización, el polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 200 g/10 min y el copolímero de impacto de propileno tiene un MFR superior a 150 g/10 min.

60 En una realización, la polimerización se produce por medio de polimerización en fase gaseosa. En otras palabras, el contacto entre el polímero activo basado en propileno y la olefina u olefinas se produce en un reactor de polimerización en fase gaseosa en condiciones de polimerización. El reactor de polimerización puede ser el segundo reactor de polimerización como se describe anteriormente.

65 En una realización, el proceso incluye mantener una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,20, o inferior a 0,10, o

inferior a 0,08, o inferior a 0,04, o inferior a 0,03 durante la formación del copolímero de impacto de propileno.

- En una realización, el proceso incluye la autolimitación de la polimerización con una composición catalítica incorporada en el polímero activo basado en propileno cuando la temperatura en el reactor de polimerización es superior a 100 °C. El catalizador incrustado en el polímero activo basado en propileno puede ser la composición catalítica descrita en el presente documento que tiene un procatalizador, un cocatalizador y un donador de electrones externo mixto (M-EED) que comprende un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y un agente limitante de la actividad (ALA).
- En una realización, el proceso incluye introducir M-EED, o uno o más componentes del mismo, en el reactor. Por lo tanto, se pueden añadir el primer agente de control de la selectividad (SCA1), el segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y/o el agente limitante de la actividad (ALA), por separado o en cualquier combinación, al reactor de polimerización.
- En una realización, el polímero activo basado en propileno se pone en contacto con propileno y etileno. El proceso incluye formar un copolímero de impacto de propileno con un valor de Fc del 5 % en peso al 50 % en peso, y un valor de Ec del 20 % en peso al 90 % en peso.
- En una realización, el proceso incluye mezclar en estado fundido un agente de nucleación con el copolímero de impacto de propileno y formar un copolímero de impacto de propileno nucleado. Tal como se usa en el presente documento, "mezcla en estado fundido" es un proceso en el que un polímero se reblandece y/o se funde y se mezcla con uno o más de otros compuestos. Los ejemplos de procesos de mezcla en estado fundido incluyen extrusión, mezcla en estado fundido (por lotes o continua), mezcla reactiva en estado fundido y/o combinación.
- El agente de nucleación reduce el tamaño de los cristallitos, mejorando de ese modo la transparencia y la claridad de los artículos fabricados a partir del copolímero de impacto de propileno. Sin querer estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que el agente de nucleación proporciona sitios para una cristalización de poliolefina más ordenada y más rápida durante el enfriamiento. Durante el proceso de cristalización, los cristales de polímero se organizan en superestructuras más grandes que se denominan esferulitas. Las esferulitas son más uniformes y tienen un tamaño más pequeño que las esferulitas formadas en ausencia del agente de nucleación.
- Se pueden usar sin limitación diversos agentes de nucleación conocidos en la técnica. Los ejemplos de agentes de nucleación adecuados incluyen benzoato de sodio, adipato de aluminio; p-t-butilbenzoato de aluminio; derivados del acetal de sorbitol tales como 1,3,2,4-dibencilidensorbitol, 1,3,2,4-bis (p-metil-benciliden) sorbitol, 1,3,2,4-bis (p-etilbenciliden)-sorbitol, 1,3-p-clorobenciliden-2,4-p-metilbenciliden-sorbitol, 1,3-O-2,4-bis (3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, (disponible en Milliken Chemical Spartanburg, SC con el nombre comercial Millad® 3988), 1,3-O-2,4-bis (p-metilbenciliden) sorbitol (también disponible en Milliken Chemical con el nombre comercial Millad® 3940); bis (4-t-butilfenil) fosfato de sodio; bis (4-t-metilfenil) fosfato de sodio; bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato de potasio; 2,2'-metilen-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato de sodio (NA-11); 2,2'-etiliden-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato de sodio; carbonato de calcio; y cualquier combinación de los mismos.
- En una realización, el proceso incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 µg/g. El contenido de compuestos volátiles es inferior a 65 µg/g, o inferior a 60 µg/g, o inferior a 50 µg/g, o de 10 µg/g a menos de 65 µg/g.
- El proceso puede comprender dos o más realizaciones descritas en este documento.
- La presente divulgación proporciona un copolímero de impacto de propileno. El copolímero de impacto de propileno incluye un polímero basado en propileno (fase de matriz) con un copolímero de propileno/etileno (fase discontinua) disperso en el mismo. El polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 100 g/10 min. El copolímero de impacto de propileno tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min, un valor de Fc del 5 % en peso al 50 % en peso, un valor de Ec del 20 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso.
- En una realización, el polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 160 g/10 min y el copolímero de impacto de propileno tiene un MFR superior a 85 g/10 min. En otra realización, el polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 200 g/10 min y el copolímero de impacto de propileno tiene un MFR superior a 100 g/10 min. En una realización, el polímero basado en propileno tiene un MFR superior a 300 g/10 min y el copolímero de impacto de propileno tiene un MFR superior a 150 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno.
- En una realización, el polímero basado en propileno tiene una o más de las siguientes propiedades: contenido de solubles en xileno inferior al 4 % en peso, o inferior al 2 % en peso; y una T_{MF} superior a 170 °C.
- En una realización, no se craquea ningún componente polimérico del copolímero de impacto de propileno. En otras palabras, el copolímero de impacto de propileno queda sin craquear, el polímero basado en propileno queda sin craquear, y el copolímero de propileno/etileno queda sin craquear.

En una realización, el copolímero de impacto de propileno tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 µg/g, o inferior a 60 µg/g, o inferior a 50 µg/g, o de 10 µg/g a menos de 65 µg/g (VW PV3341).

5 En una realización, el copolímero de impacto de propileno tiene un contenido de ALA de al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm, o de 5 ppm a 150 ppm.

En una realización, el copolímero de impacto de propileno es un copolímero de impacto de propileno nucleado.

10 El presente copolímero de impacto de propileno se puede usar para una variedad de aplicaciones tales como partes interiores de automóviles donde se requieren bajos contenidos de compuestos volátiles, y se puede usar para muchas aplicaciones de contacto con alimentos tales como tazas y recipientes. Adicionalmente, muchos artículos moldeados ordinarios tales como juguetes, baldes, cubos y artículos de uso general pueden aprovechar el alto índice de fusión y las propiedades de resistencia al impacto y/o el bajo contenido de compuestos volátiles del presente copolímero de impacto de propileno. El presente copolímero de impacto de propileno también se puede
15 usar para producir fibras para alfombras, tapicería y pañales.

El copolímero de impacto de propileno puede comprender dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

20 Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en este documento se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Además, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será a los Grupos o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos utilizando el sistema de la IUPAC
25 para los grupos de numeración. A menos que se indique lo contrario, implícito del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso.

El término "que comprende", y sus derivados, no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que el mismo se divulgue o no en el presente documento. Con el fin
30 de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en este documento mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento
35 no delineado o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan en el presente documento, se refieren a una combinación de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible (no separada por fases a nivel
40 molecular). Dicha mezcla puede estar o no separada en fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, tal como se determina a partir de la espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. El término "interpolímero"
50 significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (que generalmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que generalmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que generalmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros).
55

El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por lo tanto copolímeros, empleado habitualmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.
60

El término "polímero basado en olefina" es un polímero que contiene, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de una olefina, por ejemplo, etileno o propileno, basado en el peso total del polímero. Los ejemplos de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

65 El término "polímero basado en etileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende un monómero de etileno polimerizado en su mayoría en peso (basado en el peso total de monómeros

polimerizables) y opcionalmente puede comprender al menos un comonomero polimerizado.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende un mayor porcentaje en peso de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina polimerizada.

El término "polímero basado en propileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende un monómero de propileno polimerizado en su mayoría en peso (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y opcionalmente puede comprender al menos un comonomero polimerizado.

El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical hidrocarburo acíclico saturado o insaturado, ramificado o no ramificado. Los ejemplos de radicales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo). Los alquilos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

El término "alquilo sustituido", como se usa en este documento, se refiere a un alquilo como se acaba de describir en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del alquilo se reemplazan por otro grupo tal como un halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo, hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro y combinaciones de los mismos. Los alquilos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo y trifluorometilo.

El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un sustituyente aromático que puede ser un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí, unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los anillos aromáticos pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros. Los arilos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Métodos de prueba

El módulo de flexión se determina de acuerdo con el Método I de la norma ASTM D790-00, utilizando una muestra ASTM D 638 Tipo 1 probada a 1,3 mm/min.

La resistencia al impacto Izod se mide de acuerdo con la norma ASTM D256.

El índice de fusión (MFR) se mide de acuerdo con el método de prueba ASTM D 1238-01 a 230 °C con un peso de 2,16 kg para polímeros basados en propileno.

Los solubles en xileno (XS) se miden de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130 °C durante 30 minutos. La solución se enfría entonces a 25 °C y después de 30 minutos la fracción de polímero insoluble se filtra. El filtrado resultante se analiza por análisis mediante inyección de polímeros usando una columna Viscotek Viscogel H-100-3078 con una fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. La columna está acoplada a una matriz detectora triple de Viscotek Modelo 302, con detectores de viscosidad de dispersión de luz, viscosímetro y refractómetro que funcionan a 45 °C. La calibración del instrumento se mantuvo con los patrones de poliestireno Viscotek PolyCAL™.

El punto de fusión final T_{MF} es la temperatura para fundir el cristal más perfecto en la muestra y se considera como una medida de la isotacticidad y la capacidad de cristalización inherente del polímero. La prueba se realiza utilizando un calorímetro de barrido diferencial TA Q100. Se calienta una muestra de 0 °C a 240 °C a una velocidad de 80 °C/min, se enfría a la misma velocidad a 0 °C, a continuación se calienta nuevamente a la misma velocidad hasta 150 °C, se mantiene a 150 °C durante 5 minutos y se calienta de 150 °C a 180 °C a 1,25 °C/min. La T_{MF} se determina a partir de este último ciclo calculando el inicio de la línea basal al final de la curva de calentamiento.

Procedimiento de prueba:

(1) Calibrar el instrumento con indio de alta pureza como patrón.

(2) Purgar el cabezal/celda del instrumento con un caudal de nitrógeno constante de 50 ml/min de forma continua.

(3) Preparación de la muestra:

Molde de compresión 1,5 g de muestra de polvo usando un moldeador de compresión Wabash 30-G302H-18-CX (30 ton): (a) calentar la mezcla a 230 °C durante 2 minutos al contacto; (b) comprimir la muestra a la misma temperatura con 20 toneladas de presión durante 1 minuto; (c) enfriar la muestra a 45 °F y mantenerla durante 2 minutos con una presión de 20 toneladas; (d) cortar la placa en 4 de aproximadamente el mismo tamaño, apilarlas juntas, y repetir los pasos (a)-(c) para homogeneizar la muestra.

(4) Pesar un trozo de muestra (preferiblemente entre 5 y 8 mg) de la placa de muestra y sellarla en una bandeja de muestra de aluminio convencional. Poner la bandeja pesada que contiene la muestra en el lado de la muestra del cabezal/celda del instrumento y poner una bandeja sellada vacía en el lado de referencia. Si se usa el muestreador automática, pesar varios especímenes de muestra diferentes y configurar la máquina para una secuencia.

(5) Mediciones:

- (i) Almacenamiento de datos: desactivado
- (ii) Rampa 80,00 °C/min a 240,00 °C
- (iii) Isotérmica durante 1,00 min
- (iv) Rampa 80,00 °C/min a 0,00 °C
- (v) Isotérmica durante 1,00 min
- (vi) Rampa 80,00 °C/min a 150,00 °C
- (vii) Isotérmica durante 5,00 min
- (viii) Almacenamiento de datos: activado
- (ix) Rampa 1,25 °C/min a 180,00 °C
- (x) Fin del método

(6) Cálculo: La T_{MF} se determina por la interceptación de dos líneas. Dibujar una línea desde la línea de base de alta temperatura. Dibujar otra línea desde la deflexión de la curva cerca del final de la curva en el lado de alta temperatura.

Contenido de compuestos volátiles: Se mide mediante el análisis del espacio de cabeza estático descrito en el libro de texto: Pyrolysis and GC in Polymer Analysis, editado por SA Liebman y EJ Levy, Marcel Dekker, Inc., 1985. El análisis por cromatografía de gases/cromatografía de gases en el espacio superior (GC-HS) es ampliamente utilizado en la industria del automóvil. La empresa Volkswagen AG ha desarrollado un patrón, que generalmente se acepta y se usa en la industria del plástico. Se conoce como "patrón VW PV 3341" (o "PV334"). PV 3341 es una prueba en la que se coloca una muestra de 2 gramos en un vial de espacio de cabeza, se acondiciona durante 5 horas a 120 °C y a continuación se inyecta en un GC. La cuantificación se lleva a cabo utilizando una técnica convencional externa basada en la respuesta de área máxima de los patrones de acetona.

A modo de ejemplo, ahora se proporcionarán ejemplos de la presente divulgación.

Ejemplos

(1) Procatalizadores

SHAC 320 es una composición de procatalizador de Ziegler-Natta compuesta de titanio, magnesio y un donador de electrones interno de ftalato de di-isobutilo y preparado según el ejemplo 1 en la patente de Estados Unidos n.º 6.825.146.

Procatalyst FV es una composición de procatalizador de Ziegler-Natta compuesta de titanio, magnesio y un donador de electrones interno de un 1,3-diéter como se describe en la Solicitud de Patente Europea n.º 728.769. El procatalizador FV se prepara de la siguiente manera.

A temperatura ambiente, 350 g de un alcoholato de haluro de magnesio/titanio mixto, 72 g de 9,9-bis (metoximetil)-9H-fluoreno y 5,6 l de una mezcla 50/50 (vol/vol) de cloruro de titanio (IV) y clorobenceno se combinan. La mezcla se agita a 105-115 °C durante 60 minutos, se deja sedimentar y se filtra a 100 °C. Los sólidos se agitan en 2,8 l de clorobenceno a 85 °C, se dejan sedimentar y se filtran a 85 °C. Los sólidos se agitan dos veces en 5,6 l de una mezcla nueva de 50/50 de cloruro de titanio (IV) y clorobenceno a 105-115 °C durante 30 min, se dejan sedimentar y se filtran a 100 °C. Después de enfriar, los sólidos se lavan dos veces con 5,2 l de hexano a 50-60 °C, seguido de un lavado final con 5,6 l de 2-metilbutano a temperatura ambiente. Los sólidos se combinan con 1,19 kg de aceite mineral, y la suspensión espesa resultante se sometió a vacío para eliminar los compuestos volátiles residuales.

(2) Donadores de electrones externos

Las muestras A-E incluyen un donador de electrones externo mixto (M-EED) con los componentes M-EED seleccionados de los siguientes:

- DCPDMS: dicitopentildimetoxisilano (SCA)
- MIP: miristato de isopropilo (ALA)
- PTES: n-propiltrietoxisilano (SCA2)
- TEOS: tetraetoxisilano (SCA2)

La muestra F incluye un donador de electrones externo con componentes seleccionados de los siguientes.

DCPDMS: dicitopentildimetoxisilano (SCA)

MIP: miristato de isopropilo (ALA)

- 5 Las muestras G y H son copolímeros de impacto convencionales. La muestra H se prepara con una composición catalítica que incluye dicitopentildimetoxisilano como donador de electrones externo. Las muestras G y H se proporcionan como comparaciones y no son realizaciones de la presente divulgación.

(3) Polimerización

- 10 La producción de las muestras A- F y la muestra H se realiza en la fase gaseosa utilizando reactores de lecho fluidizado unidos, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.882.380. Las condiciones de polimerización son las enumeradas en la Tabla 2 a continuación.

- 15 La muestra G es un copolímero de impacto convencional que se prepara en un proceso de Spheripol, un proceso conocido de múltiples etapas que utiliza un reactor de polimerización en fase líquida en la primera etapa, seguido de uno o dos reactores de polimerización en fase gaseosa adicionales para la producción de la fase de caucho. El grado final es un grado de reactor (es decir, no visfraccionado).

- 20 Como etapa final en la producción de las muestras A-F, cada muestra se descarga semi-continuamente en un fiberpak y se burbujea (o desactiva) con nitrógeno húmedo a 22 °C, usando aproximadamente 3 kg de agua por cada 1000 kg de resina durante un período a 3 horas.

- Después de que la resina de la muestra H se descarga del reactor, se desactiva purgando durante 1-3 horas con nitrógeno húmedo a 22 °C, usando 1 kg de agua por 1000 kg de polímero.

- 25 Las muestras A-F y H se combinan con los aditivos enumerados en la Tabla 4 utilizando extrusores de doble husillo con engrane. No se realiza purga en estas muestras después de la composición.

Tabla 2

Condiciones Rx 1	A	B	C	D	E	F	G*	H*
Catalizador	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	FV		SHAC 320
H ₂ /C ₃ Rx 1	0,144	0,15	0,177	0,188	0,192	0,075		0,178
Temp Rx (C)	70	70	70	70	70	70		65
Molar Al/DCPDMS	21,0	13,3	21,0	13,3	13,3	4,3		1
Molar Al/TEOS		8,0	nd	8,0	8,0	nd		nd
Molar Al/PTS	7,0	nd	7,0	nd	nd	nd		nd
Molar Al/IPM	3,5	3,3	3,5	3,3	3,3	2,8		nd
Al/SCA Rx 1	2,1	2	2,1	2	2	1,7		1
Al/Ti Rx 1	49	49	49	49	49	49		40
Presión parcial de propileno (kPa)		2208	2208	2208	2208	2202		2622
Tiempo de residencia Rx 1 (horas)	2,7	2,9	3,1	3	2,9	3,3		1,3
MFR (homopolímero) dg/min	139,0	153,0	210,0	195,0	205,0	187,0		61
XS (homopolímero)% en peso	1,7	1,6	2,3	1,7	1,8	1,8		1,6
Condiciones RX 2								
Rx 2 Temp (C)	70	70	70	70	70	70		70
Presión parcial de propileno Rx 2 (psi)	95	78	93	88	81	82		41
Tiempo de residencia Rx 2 (horas)	2	2,1	2,1	2	2	2		1
H ₂ /C ₃ Rx 2	0,023	0,022	0,023	0,022	0,021	0,017		0,096
Contenido de volátiles (µg/g)	47,7	55,6			58,45	46,9	70,4	125
Propiedades del producto granulado								
MFR (g/10 min)	78	74	80	90	108	82	82	33

Condiciones Rx 1	A	B	C	D	E	F	G*	H*
Ec (% p)	44,5	45,2	43,4	44,3	44,5	43,4	49,3	52
Fe (% p)	17,3	16,9	18,5	18,2	17,3	18,4	18,9	17
No nucleado								
ISO Flex Chord (psi)	173,455	176,146	162,116	169,689	170,574	157,451		
ISO Flex Chord (MPa)	1,197	1,215	1,119	1,171	1,177	1,086		
ISO Izod a 23C (KJ/M ²)	7,63	8,39	9,73	9,47	8,4	9,85		
ISO Charpy a 23 °C (KJ/M ²)	7 21	7,85	8 42	8 31	7,83	9,2		
* = Comparativo								

Tabla 3

Nucleado con 1000 ppmw de NA-11	A	B	C	D	E	F	G*	H*
ISO Flex Chord (psi)	221.093	221.552	210.400		218.637	197.370		
	1,526	1,529	1,452		1,509	1,362		
ISO Izod a 23 °C (KJ/M ²)	7,49	7,81	8,08		7,02	10		
ISO Charpy a 23 °C (KJ/M ²)	7,21	7,63	8,27		6,59	10		
Nucleado con 500 ppmw de NaBz								
ISO Flex Chord (MPa)	1,380	1,396					1,413	1493**
ISO Izod a 23C (KJ/M ²)	7,14	8,03					7,4	8,3**
ISO Charpy a 23 °C (KJ/M ²)	7,4	7,4					6,8	
Módulo de flexión secante ASTM al 1 % (MPa)								1539
ASTMRT Izod (J/m)								76
* = Comparativo								
** = Valores calculados en base a una correlación con los valores de la norma ASTM listados en la tabla								

Tabla 4

Aditivos (ppmw)	Ejemplos AG
Irganox 1010 (antioxidante fenólico impedido)	1000
Irgalox 168 (Antioxidante de fosfito)	1000
GMS (monoestearato de glicerol)	6000
Estearato de calcio (aceptor de ácido)	600
Si se nuclea con NA-11	
NA-11 - agente de nucleación	1000
Si se nuclea con NaBz	
Estearato de calcio	0
Óxido de zinc (aceptor de ácido)	200
NaBz (Benzoato de sodio)	500
	Ejemplo H
Irganox 1010	750
P-EPQ - Antioxidante de fosfito	750
Lubricante Acrawax C	500
DHT-4A acceptor de ácido Zeolita	250
NaBz	500

5 Las muestras A-F tienen un contenido de sustancias volátiles más bajo que la muestra comparativa H a pesar del hecho de que las muestras A.F tienen cada una un MFR más alto que la muestra H.

10 La muestra F exhibe que usando un catalizador diferente (catalizador de FV) en combinación con IPM y DCPDMS se puede lograr el mismo resultado, en concreto, la producción de un copolímero de impacto de propileno con alto índice de fusión y un bajo contenido de compuestos volátiles. Además, al usar IPM en combinación con DCPDMS (y opcionalmente con los otros silanos), se necesita una cantidad inferior a DCPDMS, lo que proporciona una reducción de costes adicional ya que el DCPDMS es más costoso.

15 Las muestras A y B tienen, cada una, las mismas propiedades de rigidez y de impacto, o sustancialmente iguales, que la muestra G (que utiliza los mismos o sustancialmente los mismos aditivos). Sorprendente e inesperadamente, el presente copolímero de impacto de propileno producido en la fase gaseosa es superior en contenido de compuestos volátiles. En particular, las muestras A y B tienen cada una un contenido de compuestos volátiles inferior a la muestra G.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización que comprende:

- 5 poner en contacto propileno y opcionalmente al menos otra olefina con una composición catalítica en un primer reactor de polimerización en condiciones de polimerización en fase gaseosa, la composición catalítica que comprende un procatalizador, un cocatalizador y un donador de electrones externo mixto (M-EED) que comprende un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2) y un agente limitante de la actividad (ALA);
- 10 formar, en el primer reactor de polimerización, un polímero activo basado en propileno que tiene un índice de fusión superior a 100 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D1238-01 (230 °C, 2,16 kg);
- introducir el polímero activo basado en propileno en un segundo reactor de polimerización;
- poner en contacto el polímero activo basado en propileno con al menos una olefina en el segundo reactor en condiciones de polimerización; y
- 15 formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min.

2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende mantener una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,3 en uno o ambos reactores.

20 3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende mantener una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,1 en el segundo reactor de polimerización.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende introducir, en el segundo reactor, un componente seleccionado del grupo que consiste en un donador de electrones externo mixto (M-EED), un primer agente de control de la selectividad (SCA1), un segundo agente de control de la selectividad (SCA2), un agente limitante de la actividad (ALA) y combinaciones de los mismos.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende poner en contacto el polímero activo basado en propileno con propileno y etileno y formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico (valor de F_c) del 5 % en peso al 50 % en peso y un porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno (valor de E_c) del 20 % en peso al 90 % en peso.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 $\mu\text{g/g}$ medido de acuerdo con el convencionales VW PV3341.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende autolimitar la polimerización con la composición catalítica cuando la temperatura es superior a 100 °C en un reactor seleccionado del grupo que consiste en el primer reactor de polimerización, el segundo reactor de polimerización y combinaciones de los mismos.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 85 g/10 min.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende el mantenimiento de una relación molar de H_2/C_3 inferior a 0,20.

10. Un copolímero de impacto de propileno que comprende:

- 50 un polímero basado en propileno que tiene un índice de fusión (MFR) superior a 100 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238-01 (230 °C, 2,16 kg);
- un copolímero de propileno/etileno disperso dentro del polímero basado en propileno; y
- 55 el copolímero de impacto de propileno que tiene un índice de fusión superior a 60 g/10 min, un porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico (valor de F_c) del 5 % en peso al 50 % en peso, un porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno (valor de E_c) del 20 % en peso al 90 % en peso y al menos 5 ppm de un agente limitante de la actividad.

11. El copolímero de impacto de propileno de la reivindicación 10, en el que el MFR del polímero basado en propileno es superior a 160 g/10 min y el MFR del copolímero de impacto de propileno es superior a 85 g/10 min.

12. El copolímero de impacto de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11 en el que el polímero basado en propileno tiene una propiedad seleccionada del grupo que consiste en un contenido de solubles de xileno inferior al 4 %, una temperatura para fundir el cristal más perfecto en la muestra (T_{MF}) superior a 170 °C, y combinaciones de los mismos.

13. El copolímero de impacto de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el polímero basado en propileno no está craqueado.

5 14. El copolímero de impacto de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 que comprende un contenido de compuestos volátiles inferior a 65 µg/g medido de acuerdo con el patrón VW PV3341.