

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 219**

51 Int. Cl.:

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014 E 14174692 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2960256**

54 Título: **Componente de catalizador para la preparación de poliolefinas nucleadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2018

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

72 Inventor/es:
VESTBERG, TORVALD

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 676 219 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

Componente de catalizador para la preparación de poliolefinas nucleadas

La invención se refiere a una composición de catalizador libre de ftalato, particularmente una que comprende un metal del Grupo 2. La invención también se refiere al uso de tal composición de catalizador que puede usarse

5 adicionalmente en la polimerización de alfa-olefinas, como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, que comprende agentes nucleantes.
Esta también se refiere a un proceso para la preparación de un polipropileno nucleado basado en la composición de catalizador libre de ftalato dicha anteriormente.

Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de poliolefina de tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros, en general, estos comprenden (a) al menos un componente de catalizador formado a partir de un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), un compuesto de metal del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) y, opcionalmente, un compuesto del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) y/o un compuesto de donador interno. El catalizador ZN también puede comprender (b)

15 componente/s catalizador/es adicional/es, tales como un cocatalizador y/o un donador externo.
En el estado de la técnica, se conocen diversos métodos para la preparación de catalizadores ZN. En un método conocido, un sistema de catalizador ZN soportado se prepara mediante la impregnación de los componentes de catalizador sobre un material de soporte particulado. En el documento WO-A-01 55 230, el/los catalizador/es se soportan sobre un material de vehículo particulado orgánico o inorgánico poroso, tal como sílice.

20 En un método bien conocido adicional, el material de vehículo se basa en uno de los componentes de catalizador, por ejemplo, en un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$. Este tipo de material de vehículo también puede formarse de diversas maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de un aducto de $MgCl_2$ con un alcohol que se emulsiona después y, finalmente, la mezcla resultante se inactiva para provocar la solidificación de las gotas. Como alternativa, el documento EP-A-856 013 de BP desvela la formación de un vehículo basado en Mg sólido, en el que la fase que contiene el componente de Mg se dispersa hasta formar una fase

25 continua y la fase de Mg dispersada se solidifica mediante la adición de la mezcla de dos fases hasta dar un hidrocarburo líquido. Las partículas de vehículo sólidas formadas se tratan normalmente con un compuesto de metal de transición y, opcionalmente, con otros compuestos para la formación del catalizador activo.

30 Por consiguiente, en el caso de los vehículos externos, algunos ejemplos de los cuales se han desvelado anteriormente, la morfología del vehículo es uno de los factores determinantes para la morfología del catalizador final.

Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen métodos adicionales para la producción de un catalizador ZN sólido, en los que se forma una solución de un compuesto basado en Mg y uno o más compuestos de catalizador adicionales y el producto de reacción de los mismos se retira por precipitación de la solución mediante el calentamiento del sistema. Adicionalmente, el documento EP-A-926 165 desvela otro método de precipitación, en el que se precipita una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador ZN.

35 Los documentos EP-A-83 074 y EP-A-83 073 de Montedison desvelan métodos para la producción de un catalizador ZN o un precursor del mismo, en los que se forma una emulsión o dispersión de compuesto de Mg y/o Ti en un medio líquido inerte o una fase de gas inerte y dicho sistema se hace reaccionar con un compuesto de alquil-Al para precipitar un catalizador sólido. De acuerdo con los ejemplos, dicha emulsión se añade después a un volumen mayor de compuesto de Al en hexano y se polimeriza previamente para provocar la precipitación.

40 En el proceso de polimerización, esto provoca, a su vez, interferencias no deseadas y nocivas, como el taponamiento, la formación de capas poliméricas sobre las paredes del reactor y en líneas y en equipos adicionales, como las extrusoras, así como una disminución de la capacidad de fluidez del polvo de polímero y otros problemas de manipulación del polímero.

Los documentos EP 1403292 A1, EP 0949280 A1, US-A-4294948, US-A-5413979 y US-A-5409875, así como el documento EP 1273595 A1, describen procesos para la preparación de componentes de catalizador de polimerización de olefinas o catalizadores de polimerización de olefinas, así como procesos para la preparación de copolímeros o polímeros de olefinas.

50 Por consiguiente, aunque se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores Ziegler-Natta, sigue existiendo la necesidad de métodos alternativos y mejorados de producción de catalizadores ZN con propiedades deseables. Un aspecto particular a este respecto es el deseo de evitar, en la medida de lo posible, el uso de sustancias que se consideran como compuestos potencialmente nocivos para la salud, así como los aspectos medioambientales. Una clase de sustancias que se ha considerado como compuestos potencialmente nocivos es la de los ftalatos, que comúnmente se han usado como donadores de electrones internos en los catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

55 Aunque la cantidad de estos compuestos de ftalato, usados como donadores internos en los catalizadores, en el

polímero final es muy pequeña, todavía resulta deseable encontrar compuestos alternativos para reemplazar los compuestos de ftalato y aun así obtener catalizadores que tengan buena actividad, excelente morfología y otras propiedades deseadas.

5 El documento WO-1999024478-A1 desvela un método de polimerización para incorporar agentes nucleantes poliméricos en el polímero para modificar las propiedades mecánicas. Este proceso se basa en catalizadores Ziegler-Natta, tal como se han mencionado anteriormente, que comprenden un donador interno basado en composiciones de ftalato.

10 Sin embargo, se sospecha que algunas de tales composiciones de ftalato generan efectos de HSE negativos. Adicionalmente, existe una creciente demanda en el mercado de "polipropileno libre de ftalato" adecuado para diversas aplicaciones, por ejemplo, en el campo de las aplicaciones de envasado y médicas, así como del cuidado personal o la higiene personal.

El documento WO2012007430, también incorporado en el presente documento a modo de referencia, es un ejemplo de un número limitado de solicitudes de patente, que describe catalizadores libres de ftalato basados en citraconato como donador interno.

15 Sin embargo, hasta ahora, las propiedades mecánicas de los polipropilenos producidos con catalizadores que tienen composiciones de citraconato como donadores internos no cumplían todos los requisitos deseados, especialmente en vista del equilibrio a la rigidez/al impacto. Hasta ahora, se debe usar una cantidad significativamente mayor de donador interno en la preparación de catalizador libre de ftalato para lograr las propiedades deseadas del polímero.

20 Aunque los inventores del documento WO2012007430 consideraron la adición de un donador disuelto en disolvente orgánico y $TiCl_4$ para formar una solución de lavado, la reactividad de tal catalizador no es satisfactoria con respecto a la actividad (que es baja) o los materiales solubles (que son altos).

Objeto de la invención

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una **composición de catalizador**, que es especialmente adecuada para la producción de composiciones de polipropileno nucleado.

25 En una realización especial, la presente invención aborda también el uso de la composición de catalizador mencionada anteriormente en los procesos de polimerización, adecuada para la producción de un polipropileno nucleado que comprende un agente nucleante polimérico.

En una realización adicional, la presente invención se refiere a un **proceso** para la producción de un polipropileno nucleado en presencia de un agente nucleante polimérico y un componente de catalizador libre de ftalato.

30 Un catalizador que tiene un alto efecto de nucleación en los polipropilenos es de suma importancia cuando se desean poliolefinas, especialmente los polipropilenos con comportamiento a la rigidez/al impacto mejorado, ya que una buena nucleación tiene un efecto decisivo en el rendimiento del producto final. Sorprendentemente, los inventores han identificado actualmente una composición de catalizador que resuelve los problemas identificados anteriormente.

35 Por tanto, la presente invención proporciona una composición de catalizador libre de ftalato que contiene un componente de catalizador obtenido mediante un proceso que comprende las etapas de

a1) proporcionar una solución de al menos un compuesto (A_x) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y un alcohol (A) monohídrico, que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un resto éter, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o

40 a2) una solución de al menos un compuesto (A_x') de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y una mezcla del alcohol (A) monohídrico y un alcohol (B) monohídrico de la Fórmula ROH, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o

45 a3) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto (A_x) de alcoxi metal del Grupo 2 y un compuesto (B_x) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y el alcohol (B) monohídrico, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o

a4) proporcionar una solución de compuesto de alcoxi metal del Grupo 2 de la Fórmula $M(OR1)_n(OR2)_{m \times 2 - n - m}$ o la mezcla de los alcóxidos del Grupo 2 $M(OR1)_{n' \times 2 - n'}$ y $m(OR2)_{m' \times 2 - m'}$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R1 y R2 son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C2 a C16, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n + m + (2 - n - m) = 2$, siempre y cuando tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$;

50 y

b) añadir dicha solución de la Etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas de componente de catalizador sólidas,

d) lavar dichas partículas solidificadas

5 e) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefinas, en las que se añade un donador de electrones en cualquier etapa anterior a la Etapa c) y este es un donador de electrones interno no ftálico,

y en las que el componente de catalizador se modifica, adicionalmente, mediante un agente nucleante polimérico que comprende unidades de compuesto de vinilo.

10 La presente invención se refiere, adicionalmente, al uso del componente de catalizador modificado anterior con un cocatalizador y, opcionalmente, un donador externo para la producción de poliolefinas, como, por ejemplo, polietileno y polipropileno y sus copolímeros, especialmente de polipropilenos nucleados; ya que el catalizador de la presente invención tiene una alta eficacia de nucleación y la presente invención también se refiere al proceso para la producción de polipropileno nucleado.

15 La composición de catalizador producida de acuerdo con la presente invención también tiene una reactividad muy alta hacia los agentes nucleantes poliméricos y muestra una conversión superior de los agentes nucleantes poliméricos, concretamente, niveles inferiores de VCH sin reaccionar a los catalizadores de la técnica anterior. Esto, de nuevo, tiene un efecto decisivo en el rendimiento del producto final.

20 La composición de catalizador de la presente invención también cumple tanto con los requisitos de HSE como legales futuros esperados con respecto a los sistemas catalíticos libres de ftalato.

Las ventajas del método de polimerización presente pueden observarse especialmente en el aumento de cristalinidad (por ejemplo, el aumento de la temperatura de cristalización T_{cr}) del polipropileno producido. También existe un aumento observado en la temperatura de fundición (T_m) del polipropileno nucleado producido con esta composición de catalizador.

25 El método de polimerización presente proporciona productos de polipropileno nucleado que comprenden agentes nucleantes, como compuestos de vinilo, seleccionados entre el grupo de vinil alcanos, vinil ciclo alcanos, como vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-1-buteno, estireno, p-metil-estireno, 3-etil-1-hexeno y mezclas de los mismos, en los que son especialmente preferidos los vinil alcanos o los vinil cicloalcanos. Dichos productos de polipropileno tienen una cristalinidad aumentada y, por tanto, un
30 comportamiento a la rigidez/al impacto mejorado.

Descripción detallada de la invención

Descripción del catalizador

A continuación, se describirá con más detalle el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C).

35 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) sólido, que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto de metal (MC) del Grupo 2, como magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico, todavía más preferentemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos, tal como se describe con más detalle a continuación. Por tanto, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$,
40 pero el catalizador es autosoportado.

El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente mediante la forma en que se obtiene. Por consiguiente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

45 a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto (Ax) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y un alcohol (A) monohídrico, que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un resto éter, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico;

o

a₂) una solución de al menos un compuesto (Ax') de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y una mezcla del alcohol (A) monohídrico y un alcohol (B) monohídrico de la Fórmula ROH, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o

5 a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto (Ax) de alcoxi metal del Grupo 2 y un compuesto (Bx) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y el alcohol (B) monohídrico, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o

10 a₄) proporcionar una solución del compuesto de alcoxi metal del Grupo 2 de la Fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o una mezcla de los alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n}$ y $m(OR_2)_mX_{2-m}$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C₂ a C₁₆, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre y cuando tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha solución de la Etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas de componente de catalizador sólidas,

15 y añadir un donador interno (ID) de electrones no ftálico en cualquier etapa antes de la Etapa c).

El donador interno (ID) o el precursor del mismo se añade, por tanto, preferentemente a la solución de la Etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de la adición de la solución de la Etapa a).

20 De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) puede obtenerse mediante un método de precipitación o mediante un método de emulsión-solidificación que depende de las condiciones físicas, especialmente de la temperatura usada en las Etapas b) y c). La emulsión también se denomina en esta solicitud sistema de líquido/líquido de dos fases.

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación), la química del catalizador es la misma.

25 En el método de precipitación, se lleva a cabo una combinación de la solución de la Etapa a) con al menos un compuesto (TC) de metal de transición en la Etapa b) y la mezcla de reacción completa se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, para garantizar una completa precipitación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (Etapa c).

30 En el método de emulsión-solidificación, en la Etapa b) la solución de la Etapa a) se añade típicamente a el, al menos, un compuesto (TC) de metal de transición a una temperatura inferior, tal como de -10 a por debajo de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene típicamente de -10 a por debajo de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición de catalizador activo. La solidificación (Etapa c) de las gotas se lleva a cabo de manera adecuada mediante el calentamiento de la emulsión hasta una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

35 El catalizador preparado mediante el método de emulsión-solidificación se usa preferentemente en la presente invención.

En una realización preferida, en la Etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx), especialmente la solución de a₂).

Preferentemente, el metal (MC) del Grupo 2 es magnesio.

40 Los compuestos de alcoxi magnesio, tal como se han definido anteriormente, pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación de catalizador, Etapa a), mediante la reacción del compuesto de magnesio con el/los alcohol/es, tal como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos de alcoxi magnesio pueden ser compuestos de alcoxi magnesio preparados por separado o estos pueden estar incluso disponibles en el mercado como compuestos de alcoxi magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

45 Los ejemplos ilustrativos de los alcoholes (A) son los glicol monoéteres. Los alcoholes (A) preferidos son los glicol monoéteres C₂ a C₄, en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-

propilen-glicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilen-glicol-monobutil éter, siendo el 3-butoxi-2-propanol especialmente preferido.

5 Los alcoholes (B) monohídricos ilustrativos son de la Fórmula ROH, siendo R un residuo de alquilo C₂-C₁₆ ramificado o de cadena lineal, preferentemente de C₄ a C₁₀, más preferentemente un residuo de alquilo C₆ a C₈. El alcohol monohídrico más preferido es el 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente, se usa una mezcla de los compuestos (Ax) y (Bx) de alcoxi Mg o una mezcla de los alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplea en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 6:1 a 1:6, lo más preferentemente 4.1 a 1:4.

10 El compuesto de alcoxi magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol/es, tal como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Además, pueden usarse los dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, ariloxi-haluros de magnesio, arilóxidos de magnesio y alquil arilóxidos de magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferentemente un alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio, en caso de que se usen, son butóxido de etil magnesio, 15 pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente, se usan los dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son el butil octil magnesio o el butil etil magnesio.

20 También resulta posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar, además de con el alcohol (A) y el alcohol (B), también con un alcohol (C) polihídrico de la Fórmula R" (OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, en caso de que se usen, son alcoholes en los que R" es un residuo de hidrocarburo C₂ a C₁₀ cíclico o ramificado, de cadena lineal, y m es un número entero de 2 a 6.

Los compuestos de alcoxi magnesio de la Etapa a) se seleccionan, por tanto, entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

25 Los disolventes que van a emplearse para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos ramificados y cíclicos, de cadena lineal, aromáticos y alifáticos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Particularmente, se prefieren los hexanos y los pentanos.

30 La reacción para la preparación del compuesto de alcoxi magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40 ° a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona en función del compuesto de Mg y el/los alcohol/es usados.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, como TiCl₄.

35 El donador interno (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donadores especialmente preferidos son los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular, los ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y cualquier derivado y/o mezcla de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, los citraconatos y los maleatos sustituidos, lo más preferentemente los citraconatos.

40 En el método de emulsión, el sistema de líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante la agitación simple y, opcionalmente, la adición de disolvente/s (adicional/es) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, como los tensioactivos, que se usan de manera conocida en la técnica para facilitar la formación de y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente, se prefieren los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no 45 ramificados, tales como el poli(hexadecil)-metacrilato y el poli(octadecil)-metacrilato y las mezclas de los mismos. El agente de minimización de turbulencias (TMA), en caso de que se use, se selecciona preferentemente entre polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es el polideceno.

50 El producto particulado sólido obtenido mediante el método de precipitación o de emulsión-solidificación puede lavarse al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano y/o con TiCl₄. Las soluciones de lavado también pueden contener donadores y/o compuestos del Grupo 13, como trialkil aluminio, compuestos de alquil aluminio halogenados o compuestos de alcoxi aluminio. Los compuestos de aluminio también pueden

añadirse durante la síntesis del catalizador. El catalizador puede secarse adicionalmente, tal como mediante evaporación o enjuague con nitrógeno, o este puede suspenderse hasta dar un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

- 5 Preferentemente, el componente de catalizador se lava al menos tres veces con al menos un tolueno y al menos una etapa de lavado de $TiCl_4$ y de 1 a 3 etapas de lavado adicionales con un hidrocarburo aromático y/o alifático seleccionado entre tolueno, heptano o pentano.

En una realización preferida adicional, el donador se añade a una etapa de lavado con tolueno y/o a una etapa de lavado con $TiCl_4$. La cantidad de donador añadida a las etapas de lavado está en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donador usada en las Etapas a) a d) de la preparación del catalizador.

- 10 En caso de que existan más de una etapa de lavado cuando se añade el donador, la cantidad de donador en cada una de las etapas de lavado correspondientes puede estar en el intervalo de al menos el 5 - 55 % en peso de la cantidad total de donador usada en las Etapas a) a d) de la preparación del catalizador, en las que la cantidad de donador añadida a las etapas de lavado está en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donador usada en las Etapas a) a d) de la preparación del catalizador.

- 15 El componente de catalizador Ziegler-Natta obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen, en general, un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm , preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2 , más preferentemente inferior a 10 g/m^2 . Típicamente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, de Mg del 8 al 20 % en peso y de donador del 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

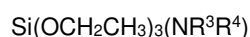
- 20 La descripción detallada de la preparación de los catalizadores se desvela en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 2610270 y EP2610272, que se incorporan en el presente documento a modo de referencia.

El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente en relación con un cocatalizador de alquil aluminio y donadores externos.

- 25 Los donadores externos (ED) adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de la Fórmula general



- 30 en la que R^a , R^b y R^c denotan un radical hidrocarburo, en particular, un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que varían de 0 a 3 con su suma $p + q$ que es igual a o inferior a 3. R^a , R^b y R^c pueden escogerse independientemente entre sí y pueden ser los mismos o diferentes. Los ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$, (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$, o de la Fórmula general



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

- 40 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Particularmente, se prefiere que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R^1 como R^2 son los mismos, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

- 45 Los donadores externos (ED) especialmente preferidos son el donador de di-ciclopentil-dimetoxi silano (Donador D) o el donador de ciclohexilmetil dimetoxi silano (Donador C).

- 50 Además del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo (ED) opcional, puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del Grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como compuesto de alquil aluminio, haluro de aluminio o alquil haluro de aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una

realización específica, el cocatalizador (Co) es un trietilaluminio (TEAL).

De manera ventajosa, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH_3 , de menos del 1,0 % en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferentemente, el contenido de hidruro es inferior al 0,5 % en peso y lo más preferentemente el contenido de hidruro es inferior al 0,1 % en peso.

- 5 Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debería escogerse con cuidado.

Por consiguiente,

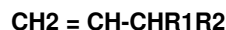
- 10 (a) la relación molar del cocatalizador (Co) respecto al donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente,

(b) la relación molar del cocatalizador (Co) respecto al compuesto (TC) de titanio [Co/TC] debe estar en el intervalo de por encima de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 350, todavía más preferentemente está en el intervalo de 120 a 300.

- 15 De acuerdo con la presente invención, el componente de catalizador se modifica con un agente nucleante polimérico.

Puede emplearse cualquier agente **nucleante polimérico** que incluya polímeros de vinil alcanos y vinil cicloalcanos.

Un ejemplo preferido de tal agente nucleante polimérico es un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de la Fórmula



- 20 en la que R1 y R2, junto con el átomo de carbono al que se unen, forman un anillo aromático o insaturado o saturado opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o el resto anillo condensado contiene de cuatro a 20 átomos de carbono, preferentemente un anillo aromático o insaturado o saturado de 5 a 12 elementos o un sistema de anillo condensado, o representan independientemente un cicloalcano C4-C20, un anillo aromático C4-C20 o un alcano C4-C30 lineal o ramificado.

- 25 Preferentemente, R1 y R2, junto con el átomo C en el que estos se unen, forman un anillo aromático o insaturado o saturado de cinco o seis elementos o representan, independientemente, un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferidos para la preparación de un agente nucleante polimérico que van a usarse de acuerdo con la presente invención son, en particular, vinil cicloalcanos, en particular, vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano y vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. VCH es un monómero particularmente preferido.
- 30

El agente nucleante polimérico se incorpora en el componente de catalizador mediante la denominada tecnología BNT, tal como se menciona a continuación.

- 35 Con respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, en particular, WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, el componente de catalizador se modifica mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalítico, que comprende, en particular, el componente de catalizador especial, un donador externo y un cocatalizador.

- 40 Las condiciones generales para la modificación del catalizador, como los medios líquidos y los parámetros del proceso, también se desvelan en los documentos WO 99/24478, WO 99/24479 y, en particular, WO 00/68315, incorporados en el presente documento a modo de referencia con respecto a la modificación del catalizador de polimerización.

La relación en peso del compuesto de vinilo respecto al catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización es preferentemente de 0,3 o más hasta 40, tal como de 0,4 a 20 o más preferentemente de 0,5 a 15, como de 0,5 a 2,0.

- 45 Los medios adecuados para la etapa de modificación incluyen, además de los aceites, también disolventes orgánicos inertes alifáticos con baja viscosidad, tal como pentano y heptano. Adicionalmente, pueden usarse cantidades pequeñas de hidrógeno durante la modificación.

El agente nucleante polimérico normalmente está presente en el producto final en una cantidad de más de 10 ppm, típicamente de más de 15 ppm (basada en el peso de la composición de polipropileno). Preferentemente, este agente está presente en la composición de polipropileno en un intervalo de 10 a 1000 ppm, más preferentemente de más de 15 a 500 ppm, tal como de 20 a 100 ppm.

- 5 Se realiza la polimerización del catalizador con dicho compuesto de vinilo hasta que la concentración del compuesto de vinilo sin reaccionar es inferior a aproximadamente el 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,1 % en peso. Esta etapa de polimerización se realiza normalmente en la etapa de polimerización previa antes del proceso de polimerización usado para la producción de la poliolefina, especialmente para la producción de la poliolefina nucleada.

10 **Detalles de la polimerización previa:**

La preparación de los polímeros de poliolefina, especialmente el polímero de propileno nucleado, comprende, además de la polimerización (principal) del polímero de propileno antes de la misma, una polimerización previa en un reactor de polimerización previa (PR) aguas arriba del primer reactor de polimerización (R1)

- 15 En el reactor de polimerización previa (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La polimerización previa se realiza en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado. De acuerdo con esta realización, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado, el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) se introducen todos en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cocatalizador (Co) y/o donador externo (ED) en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado, el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) solo se añaden en el reactor de polimerización previa (PR). La reacción de polimerización previa se realiza típicamente a una temperatura de 0 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C y más preferentemente de 20 a 45 °C. La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de 2 a 10 MPa (20 a 100 bar), por ejemplo, de 3 a 7 MPa (30 a 70 bar).

- 25 En una realización preferida, la polimerización previa se realiza como polimerización de suspensión de fase masiva en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, puede emplearse una alimentación de etileno durante la polimerización previa, tal como se ha mencionado anteriormente.

- 30 Resulta posible añadir otros componentes también a la etapa de polimerización previa. Por tanto, el hidrógeno puede añadirse la etapa de polimerización previa para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP), tal como se conoce en la técnica. Además, el aditivo antiestático puede usarse para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de polimerización previa y los parámetros de reacción se encuentra dentro de la experiencia de la técnica.

- 35 Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la polimerización previa, se obtiene una mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de polimerización previa (PR). Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado introducidas en el reactor de polimerización previa (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente dentro del polipropileno (Pre-PP) en crecimiento. Los tamaños de las partículas del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado, así como de los fragmentos obtenidos no son de importancia esencial para la presente invención y dentro del conocimiento experto.

- 40 Por consiguiente, el polímero de propileno se produce preferentemente en un proceso que comprende las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente.

- 45 En la polimerización previa, se obtiene una mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de polimerización previa (PR). Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). Posteriormente a la polimerización previa, la mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de polimerización previa (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Típicamente, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante más baja y, típicamente, no superior al 5,0 % en peso, más preferentemente no superior al 4,0 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso.

- 55 Los **procesos de polimerización previa**, en los que son útiles los componentes de catalizador de la invención, comprenden al menos una etapa de polimerización, en la que la polimerización se lleva a cabo típicamente en solución, en suspensión, en fase masiva o fase gaseosa. Típicamente, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales.

En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor en fase masiva y al menos una zona de reactor en fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando dispuestos todos los reactores en cascada.

En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización para la polimerización de olefinas, en particular, de polipropileno opcionalmente con comonómeros, como etileno u otras α -olefinas, comprende al menos un reactor en fase masiva y al menos un reactor en fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferidos, el proceso comprende un reactor en fase masiva y al menos dos, por ejemplo, dos o tres reactores en fase gaseosa.

El proceso puede comprender, adicionalmente, reactores previos y posteriores.

Los reactores previos comprenden típicamente reactores de polimerización previa, tal como ya se ha explicado anteriormente. En estos tipos de procesos, se prefiere el uso de una temperatura de polimerización superior (70 °C o superior, preferentemente de 80 °C o superior, incluso de 85 °C o superior) ya sea en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores, con el fin de lograr algunas propiedades específicas para los polímeros. El nuevo método de la invención puede aumentarse a escala fácilmente con el fin de evitar los problemas de aumento a escala comunes de la técnica anterior que conducen a una morfología de catalizador y una distribución de tamaño de partícula no satisfechas, así como una actividad reducida a temperaturas superiores.

El componente de catalizador de acuerdo con la presente invención tiene un efecto de nucleación alto en el polipropileno, que es de suma importancia cuando se desean polipropilenos con un comportamiento a la rigidez/al impacto mejorado.

El uso del componente de catalizador modificado descrito anteriormente para la preparación de polipropileno nucleado proporciona, por tanto, productos de polipropileno nucleado que comprenden agentes nucleantes poliméricos, como compuestos de polivinilo, con un comportamiento/equilibrio a la rigidez/impacto mejorado, debido al aumento de la cristalinidad (por ejemplo, el aumento de la temperatura de cristalización T_{cr}) del polipropileno producido.

También existe un aumento observado en la temperatura de fundición (T_m) del polipropileno nucleado producido con esta composición de catalizador.

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos

Parte experimental:

Métodos de ensayo

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, incluyendo las reivindicaciones, así como los ejemplos siguientes, a menos que se defina de otra manera.

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usó para cuantificar la isotacticidad y la regio-regularidad de los homopolímeros de propileno.

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

En el caso de los homopolímeros de propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de muestra inicial en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora.

Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional utilizando el sistema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectros.

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

En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna al elemento pentavalente isotáctico de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Las señales características que corresponden a los regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonómero se observaron.

La distribución de tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

5 Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de elemento pentavalente y se indicó como el porcentaje de secuencias de elemento pentavalente isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de elemento pentavalente:

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

10 La presencia de regio-defectos de 2,1-eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron las señales características que corresponden a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

15 La presencia de regio-defectos de 2,1-eritro se cuantificó usando la integral promedia de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

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

La cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 se cuantificó basándose en la región de metilo con la corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$20 \quad P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regio-defectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

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

$$25 \quad [21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

El **MFR₂ (230 °C)** se mide según la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (% en peso de XS): La cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25 °C según la ISO 16152; 5ª edición; 2005-07-01.

30 **Análisis de DSC, temperatura de fundición (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c):** medidos con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q200 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realiza de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fundición (T_m) y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la
35 segunda etapa de calentamiento.

Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)

En análisis elemental de un catalizador se realizó mediante la toma de una muestra de masa sólida, M, mediante el enfriamiento sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta dar un volumen conocido, V, mediante la disolución en ácido nítrico (65 % de HNO₃, 5 % de V) y agua (5 % de V) recién desionizada. La solución se diluyó
40 adicionalmente con agua DI hasta dar el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró usando una muestra para ensayo en bruto (una solución del 5 % de HNO₃) y patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y
45 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones del 5 % de HNO₃.

Inmediatamente antes del análisis, la calibración se somete a 'recálculo de la pendiente' usando la muestra para ensayo en bruto y 100 ppm de patrón, se realiza una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución del 5 % de HNO₃ en agua DI) para confirmar el recálculo de la pendiente de calibración. La muestra de QC también se realiza después de cada 5ª muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

El contenido de Mg se controló usando la línea de 285,213 nm y el contenido de Ti usando la línea de 336,121 nm.

50 El contenido de aluminio se controló mediante la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra

de ICP era de entre 0-10 ppm (calibrada solo hasta 100 ppm), y mediante la línea de 396,152 nm para las concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

Los valores registrados son un promedio de tres alícuotas sucesivas extraídas a partir de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original mediante la introducción de la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

La cantidad de **VCH residual** en la mezcla de catalizador/aceite se analizó mediante cromatografía de gases. Se usó tolueno como patrón interno.

Productos químicos usados en los ejemplos:

2-etil-hexanol, n.º de CAS 104-76-7,
 10 butil mono éter de propilen glicol, n.º de CAS 5131-66-8, proporcionado por Sigma-Aldrich, bis (2-etilhexil) citraconato, n.º de CAS 1354569-12-2, Necadd 447, proporcionado por M-I SWACO Viscoplex 1-254, proporcionado por RohMax Additives GmbH cloruro de dietil aluminio, n.º de CAS 96-10-6, proporcionado por Witco.

15 Ejemplos

Ejemplo 1.

1a) Preparación de catalizador

Se añadieron 3,4 l de 2-etilhexanol y 810 ml de butil monoéter de propilen glicol (en una relación molar de 4/1) a un reactor de 20 l. Después, se añadieron lentamente 7,8 l de una solución al 20 % en tolueno de BEM (butil etil magnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 60 °C y se continuó el mezclado a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió al recipiente de almacenamiento.

Se mezclaron 21,2 g del alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 ml de bis(2-etilhexil) citraconato durante 5 min. Después del mezclado, el complejo de Mg obtenido se usó inmediatamente en la preparación del componente de catalizador.

Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezclado se ajustó a 170 rpm. Se añadieron 26,0 g del complejo de Mg preparado anteriormente durante 30 minutos manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. Después, se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. Se continuó el mezclado durante 30 minutos a 25 °C. Después, la temperatura del reactor se aumentó hasta 90 °C durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 15 minutos a 90 °C.

El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se realizaron a 80 °C con agitación durante 30 min con 170 rpm. Después de detenerse la agitación, la mezcla de reacción se dejó reposar durante 20-30 minutos y, después, se realizó el sifonamiento.

Lavado 1: el lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donador.

Lavado 2: el lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de TiCl₄ y 1 ml de donador.

Lavado 3: el lavado se realizó con 100 ml de tolueno.

40 Lavado 4: el lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: el lavado se realizó con 60 ml de heptano durante 10 minutos de agitación.

Posteriormente, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura hasta 70 °C con posterior sifonamiento y seguido de aspersion de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible.

45 1b) Modificación de VCH del catalizador

Se añadieron 35 ml de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml, seguido de 0,82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0,33 g de dicitlopentil dimetoxi silano (Donador D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti del 1,4 % en peso) y, después de 20 minutos más, se añadió 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). La temperatura se aumentó hasta 60 °C durante 30 minutos y se mantuvo así durante 20 horas. Finalmente, la temperatura se disminuyó hasta 20 °C y la concentración del VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador se analizó y se encontró que era de 120 ppm en peso.

1c) Polimerización, Ejemplo 1 de la invención

Se mezclaron 41 mg de Donador D (relación de TEAL/Donador D de 10 mol/mol) y 206 mg de TEAL (relación de TEAL/Ti de 250 mol/mol) con 30 ml de pentano. La relación de donador respecto a titanio fue de 25 mol/mol. La mitad de esta mezcla se añadió al reactor agitado de 5 l y la mitad se añadió a 209 mg de la mezcla de aceite/catalizador (=124,7 mg de catalizador seco). Después de 10 minutos, se añadió la mezcla de pentano/catalizador/TEAL/Donador D al reactor, seguido de 300 mmol de H₂ y 1,4 kg de propileno a temperatura ambiente. La temperatura se aumentó hasta 80 °C durante 16 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. El propileno sin reaccionar se retiró por vaporización instantánea mediante la apertura de la válvula de expulsión. El reactor se abrió y el polvo de polímero se recogió y se pesó.

Las propiedades de MFR, isotacticidad, cristalización y la rigidez del polímero se muestran en la Tabla 2.

10 Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo, se usó el mismo catalizador que en el Ejemplo 1, pero el catalizador se usó como tal sin la modificación de VCH del catalizador. Se usaron 43 mg de catalizador y la cantidad de hidrógeno fue de 170 mmol, pero por lo demás las condiciones de polimerización fueron las mismas que en el Ejemplo 1.

A partir de la Tabla 2, se observa que el catalizador de VCH modificado (Ejemplo 1 de la invención) tiene una temperatura de cristalización de aproximadamente 10 °C superior al catalizador sin modificación de VCH (Ejemplo comparativo Ej. comp. 1)

Ejemplo comparativo 2

C2a) Preparación de catalizador comparativo

En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl₂ 3 veces con EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl₄ frío, al tiempo que se mantuvo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se aumentó hasta 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Después, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó. El concepto de catalizador y su preparación se describe, en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390.

C2b) Modificación de VCH del catalizador

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el Ejemplo 1b, pero, como catalizador, se usó un catalizador que contenía ftalato preparado de acuerdo con el Ejemplo C2a, un contenido de Ti del 1,8 en peso. Se usaron 52 ml de aceite, 1,17 g de TEAL y 0,73 g de Donador D. La temperatura de reacción fue de 65 °C con este catalizador. La concentración de VCH sin reaccionar en el catalizador final fue de 200 ppm en peso. La concentración de VCH sin reaccionar es casi dos veces más alta con este catalizador que contiene ftalato, a pesar de la temperatura de reacción superior, que con el catalizador libre de ftalato descrito en el Ejemplo 1b.

C2c) Polimerización

La polimerización se realizó de acuerdo con el Ejemplo 1, pero usando el catalizador preparado en este ejemplo comparativo. Se usaron 22 mg de Donador D, 176 mg de TEAL y 84,4 mg de la mezcla de aceite/catalizador, dando una relación de donador respecto a titanio de 25 mol/mol. Se usaron 620 mmol de hidrógeno.

En la Tabla 1, se comparan el Ejemplo 1 de la invención y el Ej. comparativo 2. En la Tabla 2 se comparan los catalizadores del Ej. 1 de la invención y del Ej. comparativo 1 y los polímeros producidos.

Tabla 1. Conversión de VCH

		Ej. 1 de la invención	Ej. comp. 2
VCH residual	ppm	120	200
Actividad	kgPP/gcat	31	69
MFR	g/10 min	16	20

Tabla 2. Propiedades de polímero

		Ej. 1 de la invención	Ej. comp. 1
Actividad	kgPP/gcat	31	18
MFR	g/10 min	16	7,5
mmm	%	97,5	97,8
T _c	°C	128,2	117,4
T _m	°C	167,3	164,5
Cristalinidad	%	52,2	51,9
Módulo de flexión	MPa	1990	1680

A partir de la Tabla 1, puede observarse que en el catalizador libre de ftalato nucleado en reactor usado en el Ejemplo 1 da una velocidad de corrosión muy alta, especialmente se ha visto en la cantidad inferior de VCH residual.

5 A partir de la Tabla 2, puede observarse que la actividad del catalizador libre de ftalato mejora significativamente en aproximadamente el 70 % debido a la presencia del agente nucleante.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador libre de ftalato que contiene un componente de catalizador obtenido mediante un proceso que comprende las etapas de
- 5 a1) proporcionar una solución de al menos un compuesto (Ax) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y un alcohol (A) monohídrico, que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un resto éter, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o
- a2) una solución de al menos un compuesto (Ax') de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y una mezcla del alcohol (A) monohídrico y un alcohol (B) monohídrico de la Fórmula ROH, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 10 a3) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto (Ax) de alcoxi metal del Grupo 2 y un compuesto (Bx) de alcoxi metal del Grupo 2, que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del Grupo 2 y el alcohol (B) monohídrico, opcionalmente, en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 15 a4) proporcionar una solución de compuesto de alcoxi metal del Grupo 2 de la Fórmula $M(OR1)_n(OR2)_mX_{2-n-m}$ o la mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR2)_mX_{2-m'}$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R1 y R2 son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C2 a C16, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre y cuando tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$;
- y
- b) añadir dicha solución de la Etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y
- 20 c) obtener las partículas de componente de catalizador sólidas,
- d) lavar dichas partículas solidificadas,
- e) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefinas, en las que se añade un donador de electrones en cualquier etapa anterior a la Etapa c) y este es un donador de electrones interno no ftálico,
- 25 y en las que el componente de catalizador se modifica, adicionalmente, mediante un agente nucleante polimérico que comprende unidades de compuesto de vinilo.
2. Composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente nucleante polimérico se selecciona entre el grupo de vinil alcanos o vinil cicloalcanos, en particular, vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano y vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos.
- 30 3. Composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el donador interno (ID) usado en la preparación del componente de catalizador se selecciona entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos.
- 35 4. Composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el donador de electrones para el componente de catalizador se selecciona entre los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados que pertenecen al grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y cualquier derivado y/o mezcla de los mismos.
- 40 5. Composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de catalizador se lava en la Etapa d) al menos tres veces con al menos un tolueno y al menos una etapa de lavado de $TiCl_4$ y de 1 a 3 etapas de lavado adicionales con un hidrocarburo aromático y/o alifático seleccionado entre tolueno, heptano o pentano.
- 45 6. Composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el donador interno se añade a la etapa de lavado de tolueno y/o a la etapa de lavado con $TiCl_4$, por lo que la cantidad de donador añadida a las etapas de lavado se encuentra en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donador usada en las Etapas a) a d) de la preparación de catalizador.
7. Uso de una composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones

anteriores, que comprende el componente de catalizador modificado junto con un cocatalizador y un donador externo para la polimerización de polipropileno, opcionalmente, con comonómeros seleccionados entre monómeros C2 o C4 a C12.

- 5 8. Proceso para la producción de una composición de polipropileno nucleado, que comprende la polimerización de propileno, opcionalmente, con comonómeros seleccionados entre monómeros C2 o C4 a C12 en presencia de un sistema de catalizador Ziegler-Natta, en el que el sistema de catalizador Ziegler-Natta comprende una composición de catalizador libre de ftalato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.