

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 589**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/074984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075054**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14799789 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3071607**

54 Título: **Homopolímero de propileno de baja emisión**

30 Prioridad:

22.11.2013 EP 13194119

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

10.09.2018

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
LILJA, JOHANNA;
HORILL, THOMAS;
GAHLEITNER, MARKUS;
DENIFL, PETER y
LEINONEN, TIMO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 680 589 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

Homopolímero de propileno de baja emisión

La presente invención se refiere a un nuevo homopolímero de propileno con emisiones reducidas, así como a su fabricación y uso.

5 El polipropileno se usa en muchas aplicaciones. Dependiendo de sus aplicaciones finales, las propiedades del polipropileno se deben adaptar en consecuencia. Por ejemplo, algunas aplicaciones finales requieren un material muy rígido. Además, hoy en día, los procesadores de polímeros desean materiales con bajas emisiones para cumplir con las crecientes demandas de las autoridades reguladoras y los consumidores.

10 Típicamente, los aditivos adsorbentes se usan para conseguir valores bajos de emisión. Por ejemplo, en el documento WO 2011/023594 se emplea melamina para obtener material polimérico con valores de emisión reducidos. El documento WO 2007/122239 se refiere a un procedimiento para la producción de un homopolímero o copolímero de propileno de alto flujo de fusión con bajo olor y bajo contenido de compuestos volátiles y divulga un proceso para la producción de polímeros de propileno.

15 En el documento WO 92/13029 A1, las zeolitas se usan para el mismo fin. Dos desventajas de estas soluciones que emplean partículas aditivas adsorbentes son la absorción paralela de antioxidantes y lo inadecuadas para aplicaciones de películas y fibras.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material polimérico que sea bastante rígido y caracterizado por bajas emisiones.

20 El hallazgo de la presente invención es que un homopolímero de propileno debe producirse con un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un donador interno (ID) que no pertenece a la clase de éster de ácido ftálico. Con tal catalizador, se puede producir homopolímero de propileno que tenga excelente rigidez y bajos valores de emisión.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un homopolímero de propileno que tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 90 g/10 min; y

25 (b) una isotacticidad en pentada (mmmm) de más del 90,0% determinada por RMN ^{13}C ; en la que, además

(c) el homopolímero de propileno cumple la inecuación (I)

$$VOC \leq (MFR \times 2,27) + 32,0$$

en la que

30 VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de gránulos; y

MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 del homopolímero de propileno.

35 En una realización preferida, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene un valor de VOC medido de acuerdo con VDA 278:2002 igual o inferior a 215 ppm. Adicional o alternativamente al valor de VOC, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención también se puede caracterizar por su valor de FOG. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno satisfaga la inecuación (II)

$$FOG \leq (MFR \times 4,80) + 100,0$$

en la que

40 FOG es la cantidad de compuestos contra el empañamiento (FOG) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de gránulos; y

MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 del homopolímero de propileno.

En una realización preferida, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene un valor de FOG medido de acuerdo con VDA 278:2002 de no más de 490 ppm.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de fusión T_m igual o superior a 160°C y/o una temperatura de cristalización igual o superior a 114°C.

- 5 En otra realización preferida, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) de al menos 1,8% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 5,5% en peso.

10 Se prefiere en particular que el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tenga 2,1 eritro regiodefectos en cantidad igual o inferior a 0,4% en moles determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C y/o isotacticidad en pentadas (mmmm) de más de 93,0% determinado por RMN ^{13}C .

Se prefiere además que el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tenga un módulo de tracción medido a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) de al menos 1.500 MPa.

La presente invención también se refiere a un artículo que comprende el homopolímero de propileno como se describe en este documento.

- 15 La presente invención también se refiere a la fabricación del homopolímero de propileno como se define en la presente memoria, en el que dicho homopolímero de propileno se obtiene polimerizando propileno en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;

- 20 (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donador externo (ED).

Se prefiere en particular que

- 25 (a) el donador interno (ID) se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato;

y/o

(b) la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

- 30 En una realización preferida, el homopolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), en donde se usa un catalizador como se definió anteriormente y con más detalle a continuación.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

- 35 De acuerdo con la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de al menos 99,0% en peso, más preferiblemente de al menos 99,5% en peso, aún más preferiblemente de al menos 99,8% en peso, tal como de al menos 99,9% en peso, de unidades de propileno. En otra realización, solo las unidades de propileno son detectables, es decir, solo se ha polimerizado propileno.

- 40 Un requisito del homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención es su índice de fluidez. Por consiguiente, el homopolímero de propileno tiene un MFR_2 (230°C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 90 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 85 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 81,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 80,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 5,0 a 80,0 g/10 min.

ES 2 680 589 T3

El homopolímero de propileno se caracteriza especialmente por sus bajas emisiones. Contrariamente a los homopolímeros de propileno conocidos en la técnica, las emisiones son bastante bajas con un peso molecular específico comparable a los productos conocidos. Por lo tanto, el homopolímero de propileno satisface la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia),

$$5 \quad \text{VOC} \leq (\text{MFR} \times 2,27) + 32,0 \quad (\text{I})$$

$$\text{VOC} \leq (\text{MFR} \times 2,27) + 27,0 \quad (\text{Ia})$$

en la que

VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de gránulos; y

10 MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16) medida de acuerdo con la norma ISO 113 del homopolímero de propileno.

Preferiblemente, la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) medidos de acuerdo con VDA 278:2002 de homopolímero de propileno es igual o inferior a 215 ppm, más preferiblemente igual o inferior a 212 ppm, igual o inferior a 210 ppm.

15 Los valores de VOC se miden en gránulos como se define en detalle a continuación. Sin embargo, también los valores de VOC medidos en las placas se reducen con respecto al estado de la técnica (véanse los ejemplos).

Adicional o alternativamente al valor de VOC, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención preferiblemente cumple la inecuación (II)

$$\text{FOG} \leq (\text{MFR} \times 4,80) + 100,0 \quad (\text{II})$$

20 en la que

FOG es la cantidad de compuestos contra el empañamiento (FOG) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de gránulos; y

MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medida de acuerdo con la norma ISO 113 del homopolímero de propileno.

25 Preferiblemente, la cantidad de compuestos contra el empañamiento (FOG) medida de acuerdo con VDA 278:2002 de homopolímero de propileno no es más de 490 ppm, más preferiblemente no más de 485 ppm.

Los valores de FOG se miden en gránulos como se define en detalle a continuación. Sin embargo, también los valores de FOG medidos en las placas se reducen con respecto al estado de la técnica (véanse los ejemplos).

El homopolímero de propileno se define además por su microestructura.

30 Preferiblemente, el homopolímero de propileno es isotáctico. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una concentración en pentadas bastante alta (% de mmmm) determinada por RMN ^{13}C , es decir, más de 93,0%, más preferiblemente más de 93,5%, tal como más de 93,5 a 97,5%, aún más preferiblemente al menos 95,0%, tal como en el intervalo de 95,0 a 97,5%.

35 Una característica adicional del homopolímero de propileno es la baja cantidad de malas inserciones de propileno dentro de la cadena de polímero, lo que indica que el homopolímero de propileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como se define con más detalle a continuación. De acuerdo con esto, el homopolímero de propileno se caracteriza preferentemente por una baja cantidad de 2,1 eritro regiodefectos, es decir, igual o inferior al 0,4% en moles, más preferentemente igual o inferior al 0,2% en moles, al menos igual a 0,1% en moles, determinada por espectroscopía RMN ^{13}C . En una
40 realización especialmente preferida, no son detectables 2,1 eritro regio defectos.

Se prefiere que el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención se caracterice por un contenido bastante alto de solubles en xileno frío (XCS), es decir, por solubles en xileno frío (XCS) de al menos 1,8% en peso, tal como al menos 2,0% en peso. Por consiguiente, el homopolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 1,8 a 5,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo
45 de 2,0 a 5,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,2 a 5,0% en peso.

5 La cantidad de solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno está preferiblemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, tal como un caucho de etileno y propileno. En otras palabras, el homopolímero de propileno no debe ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido bastante alto de solubles en xileno frío.

10 La cantidad de solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno preferiblemente no contiene (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría, en contraste, heterofásico y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las llamadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

15 Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención no tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -30°C , preferiblemente inferior a -25°C , más preferiblemente inferior a -20°C .

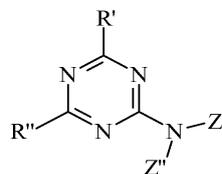
Por otro lado, en una realización preferida, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a 5°C , más preferiblemente en el intervalo de -10 a 4°C .

20 Además, el homopolímero de propileno es preferiblemente cristalino. El término "cristalino" indica que el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, a lo largo de la invención, el homopolímero de propileno se considera cristalino a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, el homopolímero de propileno preferiblemente tiene una temperatura de fusión medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a 160°C , es decir, igual o superior a 160 a 168°C , más preferiblemente de al menos 161°C , es decir, en el intervalo de 161 a 166°C .

25 Además, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a 114°C , más preferentemente en el intervalo de 114 a 128°C , más preferentemente en el intervalo de 118 a 126°C .

30 El homopolímero de propileno se caracteriza adicionalmente por una gran rigidez. Por consiguiente, el presente homopolímero de propileno tiene un módulo de tracción bastante alto. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga un módulo de tracción medido a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) de al menos 1.400 MPa , más preferiblemente en el intervalo de 1.400 a 2.000 MPa , aún más preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 1.800 MPa .

Preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención no contiene derivados de 1,3,5-triazina de fórmula (I)



35

en la que

R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo, NHZ' , $\text{NZ}'\text{Z}''$, alquilo C1 a C10, fenilo y bencilo

Z' y Z'' se seleccionan independientemente del grupo H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo y n-pentilo.

40 Preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención no contiene un tamiz molecular de silicato de aluminio hidrófobo que tiene una relación molar Si/Al en la red cristalina por encima de 35, un diámetro de poro de al menos $5,5\text{ \AA}$ y una capacidad de sorción para agua a 250°C y $4,6\text{ torr}$ de menos del 10% en peso. Aún más preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención no contiene un silicato de aluminio (hidrófobo).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define con más detalle a continuación. Aún más preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención se obtiene mediante un proceso como se define en detalle a continuación usando el catalizador de Ziegler-Natta como se define aquí.

5 La invención también se refiere a un artículo que comprende el homopolímero de propileno. Preferiblemente, el artículo comprende con base en la cantidad total del artículo al menos 50% en peso, tal como 50 a 99,9% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, tal como 60 a 99% en peso, aún más preferiblemente 70% en peso, tal como 70 a 99,9% en peso, del homopolímero de propileno.

10 Preferiblemente, el artículo es un artículo extrudido, tal como una película, o un artículo moldeado por inyección. En una realización, el artículo puede ser también un artículo moldeado por soplado, tal como un artículo moldeado por soplado por inyección.

15 El homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención (como se describe a continuación) puede comprender, más preferiblemente puede consistir en dos fracciones, a saber, una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Preferiblemente, la relación en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) [(H-PP1): (H-PP2)] es de 70:30 a 40:60, más preferiblemente de 65:35 a 45:55.

20 La primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) pueden diferir en el índice de fluidez. Sin embargo, se prefiere que el índice de fluidez MFR_2 (230°C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) sean idénticas, es decir, difieran no más del 15% tal como el cálculo realizado a partir del menor de los dos valores, preferiblemente difieren no más de 10%, tal como una diferencia de no más del 7%.

25 El homopolímero de propileno como se define en la presente invención puede contener hasta 5,0% en peso de aditivos (excepto los derivados de triazina como se mencionó anteriormente), tal como antioxidantes, agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo está por debajo de 3,0% en peso, tal como por debajo de 1,0% en peso.

En el caso de que el homopolímero de propileno comprenda un agente de nucleación α , se prefiere que esté libre de agentes de nucleación β . El agente de nucleación α se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y

30 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, y

35 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil) fosfato], y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se analiza en más detalle a continuación), y

(v) mezclas de los mismos.

Dichos aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

40 Preferiblemente, el homopolímero de propileno contiene hasta 3% en peso del agente de nucleación α . En una realización preferida, el homopolímero de propileno contiene no más de 2.000 ppm, más preferiblemente de 5 a 2.000 ppm, más preferiblemente de 50 a 1.500 ppm de un agente de nucleación α , en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4-dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, 2,2'-metilenbis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano y sus mezclas.

45

A continuación, se describe con más detalle la fabricación del homopolímero de propileno.

El homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención se produce preferentemente con la presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;

(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

5 (c) opcionalmente un donador externo (ED).

Más preferiblemente, el homopolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferiblemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR) de acuerdo con esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho fijo o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con esto, el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo agitado continuo o simple o reactor de circuito cerrado que funcione a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (a granel) (LR). Por consiguiente, la concentración promedio de la primera fracción (1a F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1)) en la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR) es típicamente de 15% en peso a 55% en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR). En una realización preferida de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) en la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR) es de 20% en peso a 55% en peso y más preferiblemente de 25% en peso a 52% en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de circuito cerrado (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin un paso ultrarrápido entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de circuito cerrado (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se dirige directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Alternativamente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de circuito cerrado (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), también puede ser dirigida a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentarla al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de circuito cerrado (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferiblemente reactores en fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclados mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), similar a un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan al menos dos, preferiblemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), concretamente un reactor de suspensión (SR), similar a un reactor de circuito cerrado (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), conectados en serie. Si es necesario, antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta al primer reactor de polimerización (R1) y se transfiere con el polímero (suspensión) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores subsiguientes. Si el proceso también cubre una etapa de prepolimerización, se prefiere que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimente en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase gaseosa de circuito cerrado", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

Se obtienen resultados especialmente buenos en caso de que la temperatura en los reactores se seleccione cuidadosamente.

Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80°C.

Alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en el tercer reactor (R3) esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C.

Preferiblemente, la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 85°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 82°C, tal como 70 a 80°C;

y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) está en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 78 a 88°C; con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1).

Típicamente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de circuito cerrado (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferiblemente de 30 a 70 bar, tal como de 35 a 65 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente en cualquier reactor posterior, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), está en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 40 bar.

Preferiblemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (V_R) y la tasa volumétrica de salida de flujo del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de circuito cerrado, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

5 Por consiguiente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente al menos de 15 min, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 80 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 min, tal como en el intervalo de 24 a 50 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 70 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 220 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 80 a 210 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 90 a 200 min, tal como en el intervalo de 90 a 190 min. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) - si está presente - es preferiblemente al menos de 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 min, tal como en el intervalo de 50 a 90 min.

15 Como se mencionó anteriormente, el presente proceso puede comprender además de la polimerización (principal) del homopolímero de propileno en al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y opcionalmente R3) antes de la misma una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) antes del primer reactor de polimerización (R1).

20 En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con esta realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) se introducen todos en la etapa de prepolimerización. 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 de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) solo se agregan en el reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

25 La reacción de prepolimerización se realiza típicamente a una temperatura de 0 a 60°C, preferiblemente de 15 a 50°C, y más preferiblemente de 20 a 45°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo, de 30 a 70 bar.

30 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en la misma. Además, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

35 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

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

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

50 Como se mencionó anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el pre el reactor de polimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Típicamente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y típicamente no más de 5,0% en peso, más preferiblemente no más de 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,0% en peso, tal como en el intervalo 1,0 de 3,0% en peso.

En caso de que no se use prepolimerización, se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1) propileno y los otros ingredientes, tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C).

Por consiguiente, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

5 (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de circuito cerrado (LR), el propileno se polimeriza obteniéndose una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) del homopolímero de propileno (H-PP),

(b) transferencia de dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2),

10 (c) en el segundo reactor de polimerización (R2) el propileno se polimeriza en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) obteniéndose una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) del homopolímero de propileno, dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) forman el homopolímero de propileno.

Se puede lograr una prepolimerización como se describió anteriormente antes de la etapa (a).

15 El Catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co)

Como se indicó anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente, se debe usar un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

20 El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador Ziegler-Natta sólido (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), tal como magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferiblemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o
25 $MgCl_2$, pero el catalizador es autosoportado.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma como se obtiene. En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

30 a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A) que comprende además de la fracción hidroxilo al menos una fracción éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

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

o

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

y añadir un donador de electrones interno (ID) no ftálico en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donador interno (ID) o precursor del mismo se agrega preferiblemente a la solución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede obtenerse mediante un método de precipitación o mediante emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido): método de solidificación que depende de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

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

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

- 10 En el método de emulsión - solidificación en la etapa b), la solución de la etapa a) se agrega típicamente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura más baja, tal como de -10 a menos de 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene típicamente de -10 a menos de 40°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 a 110°C.

- 15 El catalizador preparado por un método de emulsión- solidificación se usa preferiblemente 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).

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

- 20 Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el o los alcoholes como se describió anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse por separado; los compuestos alcoxi de magnesio o pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y utilizados como tales en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

- 25 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes (A) preferidos son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que las fracciones de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutiléter, siendo particularmente preferido 3-butoxi-2-propanol.

- 30 Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un residuo alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferiblemente, se usan una mezcla de compuestos alcoxi Mg (Ax) y (Bx) o mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferiblemente de 5:1 a 3:1.

- 35 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de un alcohol o alcoholes, como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de alcóxidos de dialquil magnesio, alquil magnesio, dialcóxidos, de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferiblemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi-magnesio típicos, cuando se usan, son el butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferiblemente, se usan compuestos de dialquil magnesio. Los compuestos más preferidos de dialquil magnesio son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

- 40 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un residuo de hidrocarbonado C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

- 45 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan por lo tanto del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador se pueden seleccionar entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 5

a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Hexanos y pentanos son particularmente preferidos.

5 El compuesto de Mg se proporciona típicamente como una solución del 10 a 50% en peso en un disolvente como se indicó anteriormente. El compuesto de Mg típico comercialmente disponible, especialmente las soluciones de dialquil magnesio, son soluciones al 20 - 40% en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40°C a 70°C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes utilizados.

10 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, más preferiblemente un haluro de titanio, tal como TiCl₄.

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

20 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse por simple agitación y opcionalmente añadiendo (más) disolvente o disolventes y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilización de la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferidos son los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como poli (hexadecil)-metacrilato y poli octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente entre los polímeros de α-olefina de los monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tal como polioctano, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

25 El producto sólido en partículas obtenido por un método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede secarse adicionalmente, por evaporación o lavado con nitrógeno, o puede suspenderse en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

30 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un tamaño de promedio de partícula en el intervalo de 5 a 200 μm, preferiblemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m², más preferiblemente por debajo de 10 g/m². Típicamente, la cantidad de Ti es de 1 a 6% en peso, Mg de 10 a 20% en peso y de donador de 10 a 40% en peso de la composición de catalizador.

35 La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272. El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente junto con un cocatalizador de alquilaluminio y opcionalmente donadores externos.

40 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización está presente preferiblemente un donador externo (ED). Los donadores externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general



45 en la que R^a, R^b y R^c denotan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma p + q igual o menos de 3. R^a, R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



50 en la que R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, tanto R¹ como R² son iguales, aún más preferiblemente tanto R³ como R⁴ son un grupo etilo.

Los donadores externos (ED) especialmente preferidos son el donador pentil dimetoxi silano (donador D) o el donador ciclohexilmetil dimetoxi silano (donador C).

10 Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo opcional (ED) se puede usar un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, tal como un compuesto de alquil aluminio, haluro de aluminio o de haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, tal 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 trietilaluminio (TEAL).

15 De forma ventajosa, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH₃, de menos del 1,0% en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menor que 0,5% en peso, y lo más preferiblemente el contenido de hidruro es menor que 0,1% en peso.

20 Preferiblemente, 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] debe ser cuidadosamente elegido.

Por consiguiente

(a) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25, y opcionalmente

25 (b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 100 a 350, aún más preferiblemente está en el intervalo de 120 a 300.

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

Ejemplos

30 A. Métodos de medición

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

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

35 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y regiorregularidad de los homopolímeros de propileno.

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

45 Para homopolímeros de propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de 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 rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para 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, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación estándar de pulso único se empleó utilizando el NOE y el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z.,

Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

5 Se procesaron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinadas a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

Para los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos se referenciaron internamente con la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

10 Se observaron señales características que corresponden a los regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, WJ., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950) o comonomeros.

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

15 Específicamente, la influencia de los regiodefectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción de los regiodefectos representativos y las integrales de comonomero a partir de las regiones integrales específicas de las secuencias estéreo.

La isotacticidad se determinó a nivel en pentadas y se reportó como el porcentaje de secuencias en pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias en pentadas:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

20 La presencia de 2,1 eritro regio-defectos se indicó por la presencia de dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La cantidad de 2,1 eritro regio-defectos se cuantificó usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

$$25 \quad P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

La cantidad de propeno insertado primario en 1,2 se cuantificó con base en la región de metilo con 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:

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

30 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma del propeno insertado primario y todos los demás regiodefectos presentes:

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

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

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

35 MFR₂ (230°C/2,16 kg) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga)

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

40 Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con un calorímetro de diferencial de barrido (DSC) Q200 de TA Instrument en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se determina 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 y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento p.

ES 2 680 589 T3

La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión ($40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) entre -100°C y $+150^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de 1 Hz.

- 5 Prueba de impacto Charpy: La resistencia al impacto con muescas Charpy (NIS) se midió de acuerdo con la norma ISO 179 1eA a $+23^\circ\text{C}$, usando especímenes de muestra en barra moldeados por inyección de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ preparados de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996.

Ensayo de tracción: el módulo de tracción se midió a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) utilizando muestras moldeadas por inyección, moldeadas a 180°C o 200°C de acuerdo con la norma ISO 527-2 (1B), producidas de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 (en forma de hueso de perro 10, espesor de 4 mm).

- 10 Volátiles totales

VOC

Se determinó VOC de acuerdo con VDA 278:2002 a partir de gránulos o placas de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ preparados por moldeo por inyección de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996.

- 15 VOC de acuerdo con VDA 278 es la suma de todos los compuestos volátiles altos y medios. Se calcula como equivalente de tolueno (TE). VOC de acuerdo con VDA 278 representa todos los compuestos orgánicos en el punto de ebullición e intervalo de elución de hasta C_{20} (n-eicosano).

FOG

Se determinó FOG de acuerdo con VDA 278:2002 a partir de gránulos o placas de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ preparadas por moldeo por inyección de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996.

- 20 FOG de acuerdo con VDA 278 es la suma de todos los compuestos orgánicos de baja volatilidad, que tienen un tiempo de elución mayor que o igual a n-hexadecano. FOG se calcula como equivalente de hexadecano (HE). FOG de acuerdo con VDA 278 representa compuestos orgánicos en el intervalo de punto de ebullición de n-alcanos C_{16} a C_{32} .

- 25 Los estándares de VDA son emitidos por "Verband der Automobilindustrie". Los estándares VDA utilizados en este documento están disponibles en "Dokumentation Kraftfahrwesen (DKF); Ulrichstrasse 14, D-74321 Bietigheim-Bissingen, Alemania o pueden descargarse desde su sitio web (www.dkf-ev.de).

B. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para los homopolímeros de propileno de los ejemplos de la invención (IE1 a IE4) se preparó de la siguiente manera:

- 30 Compuestos químicos usados:

Solución al 20% en tolueno de butil etil magnesio ($\text{Mg}(\text{Bu})(\text{Et})$, BEM), proporcionado por Chemtura

2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem

3-Butoxy-2-propanol - (DOWANOL^{MR} PnB), proporcionado por Dow

citraconato de bis(2-etilhexilo), proporcionado por SynphaBase

- 35 TiCl_4 , proporcionado por Millenium Chemicals

Tolueno, proporcionado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

5 Se preparó una solución de alcóxido de Mg mediante la adición, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20% en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 L. Durante la adición, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 45°C. Después de que se completó la adición, se continuó la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60°C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donador citraconato de bis (2-etilhexilo) a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25°C. La mezcla se continuó durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

10 Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable 20 L. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0°C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,71 de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a 0°C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90°C en 1 hora. Después de 30 minutos, se detuvo la mezcla, las gotas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de sedimentar (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min).
15 Durante el primer lavado con heptano, la temperatura disminuyó a 50°C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

El catalizador así obtenido se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentilo dimetoxi silano (donador D) o ciclohexilmetil dimetoxi silano (Donador C) como donador.

20 El catalizador utilizado en los procesos de polimerización del ejemplo comparativo (CE1) fue el catalizador de la sección de ejemplos del documento WO 2010009827 A1 (véanse las páginas 30 y 31) junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlo pentil dimetoxi silano (donador D) como donador.

La relación de aluminio a donador, la relación de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

25 Tabla 1: Preparación de los ejemplos

		CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
Donador	tipo	D	D	D	C	D
TEAL/Ti	[mol/mol]	150	125	144	150	262
TEAL/Donador	[mol/mol]	15	5	15	18,8	9,4
Circuito cerrado (H-PP1)						
Tiempo	[h]	0,6	0,56	0,4	0,66	0,52
Temperatura	[°C]	80	75	75	75	75
MFR ₂	[g/10min]	8,0	0,6	8,0	77,0	81,0
XCS	[%en peso]	2,2	2,3	2,7	4,9	2,7
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	1,2	0,2	1,1	7,2	7,6
Cantidad	[% en peso]	61	47	53	100	50
1 GPR (H-PP2)						
Tiempo	[h]	1,5	1,52	2,8	-	1,97
Temperatura	[°C]	85	80	80	-	80
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	14,2	0,7	12,9	-	93,8

ES 2 680 589 T3

Cantidad	[%en peso]	39	53	47	0	50
Final						
MFR ₂	[g/10min]	8,0	0,6	8,0	79	81
XCS	[% en peso]	2,2	2,3	2,6	4,9	2,8
T _m	[°C]	162,5	165,0	165,0	162,6	165,0
T _c	[°C]	113,3	114,3	124,8	122,4	120,5
2,1	[-]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
mmmm	[%]	96,0	95,2	95,6	93,5	96,5

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos

Ejemplo		CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
MFR	[g/10min]	8,0	0,6	8,0	79	81
T _m	[°C]	162,5	165,0	165,0	162,6	165,0
T _c	[°C]	113,3	114,3	124,8	122,4	120,5
T _g	[°C]	1,5	0,9	1,5	2,0	2,0
XCS	[% en peso]	2,2	2,3	2,6	4,9	2,8
Módulo de tracción	[MPa]	1670	1663	1672	1701	1687
NIS Charpy +23°C	[kJ/m ²]	2,53	7,8	3,5	1,72	1,57
VOC (gránulos)	[ppm]	55	17	45	135	206
FOG (gránulos)	[ppm]	200	38	114	418	483
VOC (placas)	[ppm]	57	-	49	112	150
FOG (placas)	[ppm]	211	-	102	410	413

REIVINDICACIONES

1. Homopolímero de propileno que tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 90 g/10 min; y

5 (b) una isotacticidad en pentada (mmmm) de más del 90,0% determinada por RMN ¹³C; en la que, además

(c) el homopolímero de propileno cumple la inecuación (I)

$$VOC \leq (MFR \times 2,27) + 32,0$$

en la que

10 VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de gránulos; y

MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 del homopolímero de propileno.

2. Homopolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) medidos de acuerdo con VDA 278:2002 igual o inferior a 215 ppm.

15 3. Homopolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 que tiene una temperatura de fusión T_m igual o superior a 160°C.

4. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una temperatura de cristalización igual o superior a 114°C.

20 5. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) de al menos 1,8% en peso.

6. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene 2,1 eritro regiodefectos iguales o inferiores a 0,4% en moles determinado por espectroscopía de RMN ¹³C.

25 7. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una isotacticidad en pentadas (mmmm) de más del 93,0% determinada por RMN ¹³C.

8. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que cumple la inecuación (II)

$$FOG \leq (MFR \times 4,80) + 100,0$$

en la que

30 FOG es la cantidad de compuestos contra el empañamiento (FOG) [en ppm] medida de acuerdo con VDA 278:2002 del homopolímero de propileno;

MFR es el índice de fluidez MFR_2 (230°C/2,16 kg) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 del homopolímero de propileno.

35 9. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una cantidad de compuestos contra el empañamiento (FOG) medida de acuerdo con VDA 278:2002 de no más de 490 ppm.

10. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un módulo de tracción medido a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) de al menos 1.500 MPa.

11. Artículo que comprende al homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
12. Proceso para la producción de un homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el propileno se ha polimerizado en presencia de
- 5 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico seleccionado entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato;
- 10 (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donador externo (ED).
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que
- (b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.
- 15 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el homopolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).