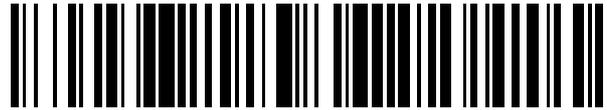


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 479 665**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10782232 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2501727**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros de propileno, con resistencia al impacto**

30 Prioridad:

19.11.2009 EP 09176439
01.12.2009 US 283263 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2014

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga, 14/A
20127 Milano , IT

72 Inventor/es:

COLLINA, GIANNI;
CIARAFONI, MARCO;
FUSCO, OFELIA;
GADDI, BENEDETTA;
GALVAN, MONICA;
MORINI, GIAMPIERO;
PANTALEONI, ROBERTO;
PATER, JOACHIM T.M.;
PIEMONTESI, FABRIZIO y
VERROCCHIO, FRANCESCA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 479 665 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

5 Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros de propileno, con resistencia al impacto

La presente invención, se refiere a un procedimiento de polimerización, para la preparación de composiciones de polímeros con resistencia al impacto. Las composiciones obtenidas mediante este procedimiento, se caracterizan por un excelente equilibrio de resistencia al impacto / rigidez.

10 Las composiciones de polímeros de propileno con resistencia al impacto, son bien conocidas, en el arte especializado de la técnica. De una forma típica, éstas comprenden una fracción de polímero de propileno, de una relativamente alta cristalinidad, insoluble en xileno, a una temperatura de 25 °C, y una fracción de copolímero de propileno, de una relativamente baja cristalinidad, la cual es soluble en xileno, a una temperatura de 25 °C. La
15 fracción de una cristalinidad relativamente alta, se trata, de una forma general, de un homopolímero de propileno, o de un copolímero aleatorio propileno, con una cantidad relativamente reducida de comonómero de olefina, el cual se caracteriza por una alta isotacticidad. La fracción de una cristalinidad relativamente baja, se trata, de una forma general, de un copolímero de propileno y, de una forma particular, de copolímero de propileno – etileno, el cual tiene un alto contenido de etileno, el cual se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde
20 aproximadamente un 15 %, en peso, hasta aproximadamente un 75%, en peso. Las citadas composiciones, pueden prepararse mediante la utilización de varios procedimientos, incluyendo al mezclado mecánico de los dos componentes. El procedimiento que se prefiere, no obstante, es el consistente en la preparación en reactor, mediante una secuencia de etapas de polimerización, la cual se lleva a cabo en un reactor o en dos reactores. De una forma usual, en la primera etapa de la polimerización, se procede a copolimerizar el propileno, o éste se copolimeriza con pequeña cantidad de otras olefinas, con objeto de producir la fracción de alta cristalinidad, mientras
25 que, en una segunda etapa de polimerización, la cual se lleva a cabo bajo diferentes condiciones de polimerización y, de una forma particular, en una mezcla de reacción la cual comprende una mayor cantidad de comonómero de olefina, se produce la fracción baja, la cual, de una forma usual, es muy soluble en xileno.

30 Este procedimiento, se trata de un procedimiento el cual se utiliza ampliamente a escala industrial y, éste, de una forma usual, se lleva a cabo procediendo a operar en dos diferentes reactores, los cuales pueden cooperar, en concordancia con la misma tecnología de polimerización, o en concordancia con distintas tecnologías de polimerización. De una forma particular, la primera etapa, puede llevarse a cabo en un reactor de fase líquida, o en un reactor de fase de gas, mientras que, la segunda etapa, se lleva a cabo, de una forma usual, en una fase de gas, con objeto de evitar la disolución de la fracción de baja cristalinidad, en el baño de reacción.

35 En un procedimiento de este tipo, el rendimiento del catalizador, es muy importante. Así, de este modo, el sistema catalizador, de hecho, debería ser capaz de producir un (co)polímero de propileno muy isotáctico, en la primera etapa, mientras que, en la segunda etapa, éste debería ser capaz de producir un copolímero, en el cual, las unidades de comonómero de olefina, se encuentren lo suficientemente distribuidas, a lo largo de las cadenas de
40 polímero, y entre éstas, con objeto de tener un copolímero con una baja cristalinidad, es decir, con una alta solubilidad en xileno, los cual confiere una alta resistencia al impacto, a la composición. Por supuesto que, al catalizador, se le requiere, también, el que éste proporcione una alta actividad de polimerización, con objeto de mantener la productividad de la planta, a un aceptable nivel. Debido a la presencia de múltiples etapas de polimerización, y debido al hecho de que, debe mantenerse un cierto equilibrio de peso entre las fracciones de
45 polímero, el catalizador necesita mantener un nivel que sea aceptable, de la actividad de polimerización, con respecto al transcurso del tiempo y, de una forma particular, éste debería ser capaz de mantener el necesario nivel de reactividad en la fase de gas. Esta última exigencia, representa una característica que es clave, en tanto que, la reactividad en fase de gas, está relacionada con la cantidad de copolímero de baja cristalinidad, lo cual, a su vez, está relacionado con la cantidad de la matriz de polímero cristalino, para un equilibrio dado de las propiedades. Si la reactividad en la fase de gas, es demasiado baja, entonces, también, la productividad de la primera etapa de
50 polimerización, debería reducirse, con objeto de poder conseguir el objetivo composicional. En concordancia con ello, sería importante el poder disponer de un catalizador disponible, el cual mostrase una reactividad mejorada en la fase de gas.

55 De una forma adicional, debido a la presencia de unas etapas de polimerización, bajo diferentes condiciones, el comportamiento de un catalizador, y de una forma particular, el comportamiento de una mezcla de catalizadores, es difícilmente predecible. De hecho, cada catalizador, debe tener un comportamiento diferente, con respecto a ciertas condiciones de polimerización, y los resultados específicos, deben ser chequeados o indagados. Un catalizador, o una mezcla de catalizadores, puede tener, por ejemplo, una excelente actividad, pero unas pobres o reducidas propiedades, en términos de la incorporación de material polímero soluble en xileno. En concordancia con ello, los documentos en los cuales se da a conocer, sólo de una forma muy genérica, la conveniencia o lo adecuado de un catalizador, o de una mezcla de catalizadores, para la preparación copolímeros de propileno, de impacto, no transmiten, de hecho, ningunas enseñanzas, en ausencia de un ejemplo de trabajo. Este es por ejemplo el caso de los documentos de patente internacional WO 2007 / 147 864 y WO 2007 / 147 865. El primero de estos dos
60 documentos, sugiere el hecho de utilizar una mezcla de dos catalizadores del tipo Ziegler – Natta, los cuales contienen un succinato, y un diéter, de una forma respectiva. El segundo de estos documentos, enseña el uso de un
65

catalizador, el cual contiene una mezcla de los dos donantes. En ambos casos, el objetivo que se pretende, es el de la obtención de un polímero de propileno, el cual tenga unas características afectadas por ambos donantes, el donante de succinato y el donante de diéter. Los citados documentos, mencionan únicamente de una forma muy genérica, sin ningún ejemplo concreto, el hecho de que, la solución propuesta, podría ser apropiada para la producción de copolímeros heterofásicos de propileno. No obstante, en tales documentos, no se hace referencia a la cuestión de la reactividad del catalizador en la fase de gas y, así, por lo tanto, en éstos, no se proporciona ninguna indicación concreta, en cuanto a lo referente al hecho de cómo seleccionar el componente catalizador específico, y de cómo usar éste, con objeto de cumplir con este objetivo.

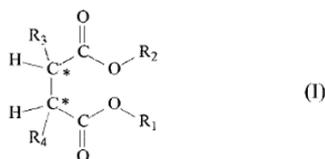
Es por lo tanto un objetivo de la presente invención, un procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros de propileno, el cual se lleve a cabo en presencia de un sistema catalizador, el cual comprenda el producto obtenido procediendo a poner en contacto (a) un componente catalizador sólido, el cual tiene un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 15 µm hasta los 80 µm, el cual comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene por lo menos un eslabón de Ti-halógeno, y por lo menos dos compuestos donantes de electrones, encontrándose presente, uno de ellos, en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50 % molar hasta un 90 % molar, con respecto a la cantidad total de los donantes, y que se selecciona de entre succinatos, y seleccionándose, el otro de entre ellos, de entre 1,3-diéteres, (b) un compuesto de hidrocarbilo de aluminio, en el cual, el hidrocarbilo, se selecciona de entre radicales aromáticos o alifáticos, ramificados, C₃-C₁₀ y, de una forma opcional (c) un compuesto donante de electrones, externo, y que comprende las siguientes etapas:

(i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y, de una forma opcional, (c), durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,1 minutos hasta los 120 minutos, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 90 °C;

(ii) polimerizar propileno, de una forma opcional, en presencia de etileno y / o de alfaolefinas C₄-C₁₀, produciendo un (co)polímero de propileno, el cual sea insoluble en xileno, en un porcentaje de por lo menos un 85%, en peso, a una temperatura de 25 °C, y

(iii) en una etapa sucesiva, realizada en una fase de gas, en presencia del producto procedente de (ii), polimerizando mezclas de etileno con α-olefinas CH₂-CHR, en las cuales, R es un radical hidrocarburo, el cual tiene 1 – 10 átomos de carbono, para producir un copolímero de etileno.

De una forma preferible, el succinato presente en componente catalizador sólido (a), se selecciona de entre succinatos de la fórmula (I) que se facilita abajo



en la cual, los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, son un grupo alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo ó alquilarilo, los cuales, de una forma adicional, contienen heteroátomos; y los radicales R₃ y R₄, iguales o diferentes el uno con respecto al otro, son un grupo alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₅-C₂₀, arilalquilo ó alquilarilo, con la condición de que, por lo menos uno de ellos, sea un alquilo ramificado; encontrándose identificados, los citados compuestos, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos, en la estructura de la fórmula (I), como estereoisómeros del tipo (S, R) ó (R, S)

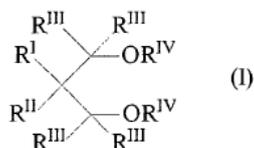
R₁ y R₂, son, de una forma preferible, grupos alquilo C₁-C₈, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo. Se prefieren, de una forma particular, los compuestos, en los cuales, R₁ y R₂, se seleccionan de entre los alquilos primarios y, de una forma particular, los alquilos primarios ramificados. Los ejemplos de grupos R₁ y R₂ que son apropiados, son los grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Son particularmente preferidos, el etilo, el isobutilo, y el neopentilo.

Se prefieren, de una forma particular, los compuestos, en los cuales, los radicales R₃ y / ó R₄, son alquilos secundarios, tales como el isopropilo, el sec-butilo, el 2-pentilo, el 3-pentilo ó los cicloalquilos, tales como el ciclohexilo, el ciclopentilo y el ciclohexilmetilo.

Los ejemplos de los compuestos los cuales se han mencionado anteriormente, arriba, so las formas (S, R) (S, R), puras o en mezcla, de una forma opcional, en la forma racémica, del 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, del 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietilo, del 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, del 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, del 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, del 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, del 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, del 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, del 2,3-diciclopentilsuccinato de dietilo, y del 2,3-diciclohexilsuccinato de dietilo.

De entre los 1,3-diéteres los cuales se han mencionado anteriormente, arriba, se prefieren, de una forma particular, los compuestos de la fórmula (II)

5



10 en donde, R^I y R^{II} , son iguales o diferentes y son, hidrógeno, o son grupos hidrocarburos C_1-C_{18} , lineales o ramificados, los cuales pueden también formar estructuras cíclicas. Los grupos R^{III} , iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, son hidrógeno, ó grupos hidrocarburo C_1-C_{18} ; los grupos R^{IV} , iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, tienen el mismo significado de R^{III} , excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, éstos, no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} , puede contener heteroátomos, seleccionados de entre halógenos, N, O, S, y Si.

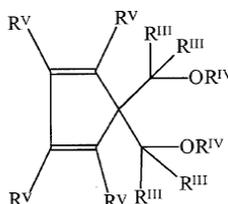
15 De una forma preferible, R^{IV} , es un radical alquilo de 1 – 6 átomos de carbono y, de una forma particular, un metilo, mientras que, los radicales R^{III} , de una forma preferible, son hidrógeno. De una forma adicional, cuando R^I es metilo, etilo, propilo, ó isopropilo, R^{II} puede entonces ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo ó bencilo; cuando R^I es hidrógeno, R^{II} puede entonces ser etilo, butilo, sec-butilo, tert.-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilmetilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R^I y R^{II} , pueden ser iguales, o bien pueden ser diferentes, y éstas pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

25 Los ejemplos específicos de éteres, los cuales pueden utilizarse de una forma ventajosa, incluyen a los éteres consistentes en el 2-(2-etilhexil)1,3-dimetoxipropano, el 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, el 2-butil-1,3-dimetoxipropano, el 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, el 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, el 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, el 2-tert.-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, el 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(2-ciclohexil-etil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, el 2(p-tert-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dietil-1,3-dietoxipropano, el 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, el 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, el 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-bis(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-bis(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, el 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, el 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, el 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, el 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-di-tert.-butil-1,3-dimetoxipropano, el 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, el 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, el 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, el 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

45

De una forma adicional, se prefieren, de una forma particular, los 1,-diéteres de la fórmula (III),

50



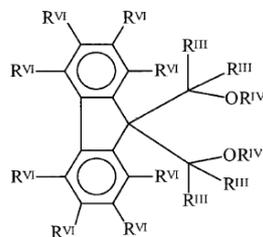
55

(II)

60 en donde, los radicales R^{IV} , tienen el mismo significado que el que se ha explicado anteriormente, arriba, y los R^{III} y los radicales R^V , iguales o diferentes el uno con respecto al otro, se seleccionan de entre el grupo consistente en hidrógeno; halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alcarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} , y uno o más de los radicales R^V , pueden encontrarse unidos, el uno con respecto al otro, con objeto de formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales R^{VI} , seleccionados de entre grupo consistente en halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alcarilo C_7-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} ; conteniendo, de una forma opcional, los citados radicales R^V y R^{VI} , uno o más heteroátomos, como substitutos para los átomos de carbono o de hidrógeno, ó ambos.

65

De una forma preferible, en los 1,3-diéteres de las fórmulas (I) y (II), la totalidad de los radicales R^{III} , son hidrógeno; y la totalidad de los radicales R^{IV} , son metilo. De una forma adicional, se prefieren, de una forma particular, los 1,3-diéteres de a fórmula (II), en los cuales, dos o más de los radicales R^{IV} , se encuentran unidos, los unos con los otros, para formar una o más estructuras cíclicas condensadas de una forma preferible, bencénicas, sustituidas, de una forma opcional, con radicales R^{IV} . Se prefieren, de una forma especial, los compuestos de la fórmula (III):



(III)

en donde, los radicales R^{IV} , iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} , conteniendo, de una forma opcional, uno o más heteroátomos, seleccionados de entre el grupo consistente en N, O, S, P, Si, y halógenos, de una forma particular, Cl y F, como sustitutos para los átomos de carbono y de hidrógeno, ó ambos; los radicales R^{III} y R^{IV} , son tal y como éstos de definen anteriormente, arriba, en las fórmulas (II).

Los ejemplos específicos de los compuestos comprendidos en las fórmulas (II) y (III), son:

- 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetilsililindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-tert.-butilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-tert.-butil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-1H-benz[o]indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenz[o]indeno;
- 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-4-tert.-butilfluoreno.

Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, el componente (a), comprende, de una forma adicional al donante de electrones citado anteriormente, arriba, un compuesto de titanio, el cual tiene por lo menos un eslabón de Ti-halógeno, y un haluro de Mg. El haluro de magnesio, de una forma preferible, es el $MgCl_2$, en forma activa, el cual se conoce ampliamente, a raíz de la literatura de las patentes, como un soporte para los catalizadores del tipo Ziegler-Natta. Los documentos de patente estadounidense USP 4.298.718 y USP 4.495.338, fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en los catalizadores del tipo Ziegler-Natta. Es conocido, a raíz de dichas patentes, el hecho de que, los dihaluros de magnesio, en forma activa, usados como soportes o como co-soportes, en los componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por un espectro de rayos X, en el cual, la línea de difracción más intensa, la cual aparece en el espectro del haluro no activo, se encuentra disminuida, en cuanto a lo referente a su intensidad, y ésta se encuentra reemplazada por un halo, cuya intensidad máxima, se encuentra desplazada hacia los ángulos inferiores, con relación a aquél de la línea más intensa

Los compuestos preferidos de titanio, que se utilizan en el componente catalizador, de la presente invención, son el $TiCl_4$ y el $TiCl_3$; de una forma adicional, pueden también utilizarse los Ti-alcoholatos (haloalcoholatos de Ti) de la fórmula $Ti(OR)_nX_y$, en donde, n, es la valencia del titanio, y, es número comprendido entre 1 y n-1, X, es halógeno, y R, es un radical hidrocarburo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

De una forma preferible, el componente catalizador (a), tiene un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 μm a 70 μm , siendo éste, de una forma preferible, de 25 μm a 65 μm . Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, el succinato, se encuentra presente en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50 %, en peso a un 90 %, en peso, con respecto a la cantidad total de donante. De una forma preferible, dicha cantidad, es la correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 60 %, en peso, a un 85 %, en peso, y siendo ésta, de una forma más preferible, la correspondiente a un porcentaje que va de un 65 %, en peso, a un 80 %, en peso. El 1,3-diéter, constituye, de una forma preferible, la cantidad restante.

El compuesto de hidrocarbilo de aluminio (b), se elige, de una forma preferible, de entre aquéllos, en los cuales, el radical ramificado, es un radical alifático, y de una forma más preferible, consistente en compuestos de trialkilaluminio, ramificados, seleccionados de entre el tri-iso-propilaluminio, el tri-iso-butilaluminio, el tri-iso-hexilaluminio, y el tri-iso-octilaluminio. Es también posible, el proceder a utilizar mezclas de trialkilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, ó sesquicloruros de alquilaluminio, tales como los consistentes en el $AlEt_2Cl$ y el $Al_2Et_3Cl_3$.

Los compuestos donantes de electrones, externos, preferidos, incluyen a los compuestos de silicio, a los éteres, a los ésteres, tales como el consistente en el 4-etoxibenzoato de etilo, a las aminas, a los compuestos heterocíclicos y, de una forma particular, la 2,2,6,6-tetrametilpiridina, a las cetonas, y a los 1,3-diéteres. Otra clase de compuestos donantes externos, los cuales se prefieren, es la consistente en los compuestos de silicio de la $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, en donde, a y b, son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3, y la suma de (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 , y R^7 , son radicales alquilo, cicloalquilo ó arilo, con 1 - 18 átomos de carbono, los cuales, de una forma opcional, contienen heteroátomos. Se prefieren, de una forma particular, los compuestos consistentes en el metilciclohexildimetoxisilano, el difenildimetoxisilano, el metil-tert.-butildimetoxisilano, el dicitlopentildimetoxisilano el 2-etilpiperidinil-2-tert.-butildimetoxisilano y el 1,1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano y el 1,1,1,1-trifluoropropilmetil-dimetoxisilano. El compuesto donante de electrones, externo, se utiliza en una cantidad tal, como para que ésta proporcione un factor de relación molar, entre el compuesto de organo-aluminio (compuesto orgánico de aluminio) y el citado compuesto donante de electrones, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 500, de una forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 4 a 400 y, de una forma más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 200.

En la etapa (i), se procede a poner en contacto los componentes que forman el catalizador, con un disolvente inerte, líquido, a base de hidrocarburos, tales como, por ejemplo, el propano, el n-hexano ó el n-heptano, a una temperatura correspondiente a un valor inferior a los 60 °C y, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 30 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde los aproximadamente seis segundos hasta los aproximadamente 60 minutos.

Los componentes del catalizador, (a) y (b), citados anteriormente, arriba y, de una forma opcional (c), se introducen en un recipiente de pre-contacto, en unas cantidades tales que, el factor de relación, en peso, (b) / (a), sea el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 0,1 -10, y en el caso en que, el compuesto (c), se encuentre presente, el factor de relación, en peso, (b) / (c), es el factor de relación, en peso, correspondiente al factor de relación, en peso, de la forma que éste se ha definido anteriormente, arriba. De una forma preferible, se procede a pre-contactar los citados componentes, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 10 °C hasta los 20°C, durante un transcurso de tiempo de 1 - 30 minutos. El recipiente para realizar el pre-contacto, puede ser, o bien ya sea un tanque agitado, o bien ya sea un reactor de bucle.

De una forma preferible, catalizador puesto en pre-contacto, se introduce, a continuación, en el reactor de prepolimerización, en donde tiene lugar la etapa de prepolimerización (i). La etapa de prepolimerización, se lleva a cabo en primer reactor, el cual se selecciona de entre un reactor de bucle o un reactor de tanque agitado. El proceso de polimerización, puede llevarse a cabo, bien ya sea en fase de gas, o bien ya sea en fase líquida. De una forma preferible, ésta se lleva a cabo, en fase líquida. El medio líquido, comprende un monómero o monómeros de alfa-olefina, de una forma opcional, mediante la adición del disolvente inerte, a base de hidrocarburo. Tal tipo de disolvente a base de hidrocarburo, inerte, puede ser, o bien ya sea aromático, tal como el tolueno, o bien ya sea alifático, tal como el propano, el hexano, el heptano, el isobutano, el ciclohexano y el 2,2,4-trimetilpentano. La cantidad de disolvente a base de hidrocarburo a ser utilizada, en caso de que se utilice uno, es la correspondiente a un porcentaje inferior a un 40 %, en peso, con respecto al peso total de las alfa-olefinas, siendo dicha cantidad, de una forma preferible, la correspondiente a un porcentaje inferior a un 20 %, en peso. De una forma preferible, la etapa (i), se lleva a cabo en ausencia de disolventes inertes a base de hidrocarburos.

El tiempo medio de residencia (permanencia) en el reactor es, de una forma general, de un período de tiempo que va desde los 2 minutos hasta los 40 minutos, de una forma preferible, desde los 10 minutos hasta los 25 minutos. La temperatura, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre los 10 °C y los 50 °C, siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 40°. Mediante la adopción de éstas condiciones, se permite la obtención de un grado de polimerización, el cual se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 g hasta los 800 g, por gramo de componente catalizador sólido. La etapa (i), se caracteriza, de una forma adicional, por una reducida concentración de sólidos, en la suspensión, siendo dicha concentración, de una forma típica, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 g hasta los 300 g de sólidos, por litro de suspensión.

La suspensión, la cual contiene el catalizador, de una forma preferible, en forma pre-polimerizada, se descarga del reactor de polimerización, y ésta se introduce en el reactor, en donde tiene lugar la etapa (ii). La etapa (ii), se lleva a cabo, o bien ya sea en fase de gas, o bien ya sea en fase líquida. El proceso en fase de gas, puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo, fluidificado o agitado, el cual contenga dos zonas de polimerización, interconectadas, en donde, una de éstas dos zonas de polimerización, trabaje bajo unas condiciones de fluidificación rápida y, en la otra, el polímero, fluya bajo la acción de la gravedad. El proceso en fase de gas, puede ser, bien ya sea suspensión, en solución, o en masa (monómero líquido). Esta última tecnología, es la mayormente preferida y, éstas puede llevarse a cabo en varios tipos de reactores, tales como los consistentes en los reactores de tanque agitado, los reactores de bucle, o los reactores de flujo – pistón. El proceso de polimerización, se lleva a cabo, de una forma general, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 120 °C, siendo dicha temperatura, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 40 °C hasta los 80 °C. Cuando el proceso de polimerización se lleva a cabo en fase de gas, entonces, la presión operativa es, de una forma general de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre los 0,5 MPa y los 10 MPa, siendo dicha presión operativa, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1 MPa y 5 MPa. En el proceso de polimerización el cual se lleva a cabo en fase de gas, la presión operativa es, de una forma general de un valor comprendido dentro de unos márgenes comprendidos dentro de unos márgenes situados entre 1 MPa y 6 MPa, siendo dicha presión operativa, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre los 1,5 MPa hasta los 4 MPa. De una forma preferible, la etapa (i), se lleva a cabo mediante polimerización de propileno en monómero líquido, propileno, en mezcla con etileno, y / o alfa-olefinas C₄-C₁₀, de una forma preferible, en un reactor de bucle, para proporcionar el polímero de propileno con la requerida insolubilidad en xileno.

En esta fase y / o en las fases sucesivas, puede utilizarse hidrógeno, como regulador del peso molecular. El polímero de propileno obtenido en esta fase o etapa, tiene una insolubilidad en xileno, la cual, de una forma preferible, es superior a un porcentaje del 90 %, siendo ésta, de una forma más preferible, mayor de un porcentaje del 95 %, y tiene un índice isotáctico, en términos de contenido en pentadas isotácticas (determinadas con C¹³-NMR, en el polímero (ii) en su totalidad, mayor de un porcentaje 93 %, siendo éste, de una forma preferible, superior a un porcentaje del 95 % y, de una forma preferible, mayor de un porcentaje del 97 %. El índice de fluidez (tasa de flujo del fundente) en concordancia en con la norma ISO 1133 (a una temperatura de 230°C, a una fuerza de 2,16 kg), puede variar, dentro de unos márgenes que van desde los 0,01 g / 10 minutos hasta los 300 g / 10 minutos y, de una forma particular, pudiendo variar de unos márgenes que van desde los 0,1 g / 10 minutos hasta los 300 g / 10 minutos.

En la siguiente fase del proceso de polimerización particularmente preferido, el copolímero de propileno / etileno, (B), se produce en un reactor en fase de gas, de lecho fluidificado, convencional, en presencia del material polimérico y el sistema catalizador, procedente de la etapa precedente de polimerización. La mezcla de polimerización, se descarga, desde el bajante, a un separador de sólido – gas y, subsiguientemente, ésta se introduce en reactor de fase de gas de lecho fluidificado, operando con unas condiciones convencionales, de temperatura y de presión.

El polímero que se produce en (iii) es, de una forma preferible, un copolímero de etileno, el cual contiene una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 15 %, en peso,

5 hasta un 75 %, en peso, de una alfa olefina C₃-C₁₀, la cual contiene, de una forma opcional, unas proporciones menores de dieno, el cual sea por lo menos un 60 % soluble en xileno, a la temperatura ambiente. De una forma preferible, la alfa olefina, se selecciona de entre el propileno o el buteno-1, y su contenido es, de una forma preferible, el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 20 %, en peso, hasta un 70 %, en peso.

10 La composición final de polímero, la cual se obtiene mediante el procedimiento en concordancia con la presente invención, comprende, de una forma preferible, 30 – 90 partes, en peso, de una forma preferible, 40 – 80 partes, en peso, de (A) un polímero de propileno, el cual contiene, de una forma opcional, cantidades menores de etileno y / o de alfa olefinas C₄-C₁₀, que es insoluble en xileno, a una temperatura de 25°C, y 10 – 70 partes en peso, de una forma preferible, 20 – 60 partes en peso de (B) un copolímero de etileno soluble en xileno, el cual contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van del 20 % al 70 %, de alfa olefina C₃-C₁₀. Las citadas composiciones de polímero de propileno, tienen un factor de relación, entre las viscosidades intrínsecas del polímero producido en (ii) y aquéllas del polímero producido en (iii) en tetrahidronaftaleno, a una temperatura de 135 °C, de la porción soluble en xileno, y de la porción insoluble en xileno, a la temperatura ambiente, que asciende a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,3 a 5.

20 El contenido total de etileno, es mayor de un porcentaje de 9 %, siendo éste, de una forma preferible, de un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 10 %, en peso, hasta un 50 %, en peso.

25 El valor de la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno, determinado en la composición del polímero, en el grado del reactor, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 dl / g, hasta los 6,0 dl / g, siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 2,0 dl / g hasta los 4,0 dl / g.

30 Las composiciones obtenidas en concordancia con el procedimiento de la presente invención, pueden obtenerse, como grado de reactor, con un índice de fluidez (tasa de fluidez del fundente), en concordancia con la norma ISO 1133 (a una temperatura de 230°C, a una fuerza de 2,16 kg), correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,01 g / 10 minutos hasta los 10 g / 10 minutos y, encontrándose dicho valor, de una forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,1 g / 10 minutos hasta los 70 g / 10 minutos y, de una forma más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,2 g / 10 minutos hasta los 60 g / 10 minutos. En caso deseado, éstas pueden someterse a una viscorreducción o reducción de la viscosidad ("visbreaking"), en concordancia con una técnica conocida, con objeto de obtener un valor final de MFR (- MFR, del inglés Melt Flow Rate = índice de fluidez del fundente = índice de fluidez -), el cual sea apropiado para la aplicación seleccionada. La degradación química del polímero (viscorreducción o reducción de la viscosidad, "visbreaking"), se lleva a cabo en presencia de iniciadores de radicales libres, tales como los peróxidos. Los ejemplos de iniciadores de radicales, los cuales pueden obtenerse para este propósito, son el 2,5-dimetil-2,5-di(tert.butilperóxido)-hexano y el peróxido de dicumililo. El tratamiento de degradación, se lleva a cabo mediante la utilización de cantidades apropiadas de iniciadores de radicales libres y, de una forma preferible, éste tiene lugar en una atmósfera inerte, tal como la consistente en una atmósfera de nitrógeno. Para llevar a cabo este procedimiento, pueden utilizarse los tratamientos, los aparatos, y las condiciones de operación, las cuales son conocidas en el arte especializado de la técnica.

45 Los copolímeros de propileno de esta forma obtenidos, se caracterizan por un excelente equilibrio, entre la resistencia al impacto y la tenacidad. El módulo de elasticidad, referido a flexión, el cual se determina según la norma ISO 178, es mayor de un valor de 900 MPa, siendo éste, de una forma preferible, mayor de un valor de 1200 MPa, y siendo, de una forma más preferible, mayor de 1400 MPa. La resistencia al impacto, de la composición, sometida a test de ensayo, a una temperatura de 0 °C, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 KJ / m² hasta los 30 KJ / m², mientras que, a una temperatura de -20 °C, ésta es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 5 KJ / m² hasta los 10 KJ / m².

Otras características preferidas de la composición obtenida mediante el procedimiento de la presente invención, son las siguientes:

55 - una distribución del peso molecular, en el componente (A), expresado por el factor de relación Mw/ Mn, y medido mediante GPC, igual o mayor a 5, siendo éste de una forma típica, de un valor de 6 – 10;
- un valor del factor de relación Mz/ Mn, en el componente (A), medido mediante GPC, igual o mayor a 2,5, siendo éste de una forma particular, de 2,5, y de una forma típica, de un valor de 3 – 4;

60 Las composiciones de la presente invención, pueden también contener aditivos del tipo usualmente empleado en el arte de la técnica especializada, tales como los consistentes en los antioxidantes, los estabilizadores de la luz, los estabilizadores del calor, los agentes nucleantes, los colorantes, y las cargas.

65 De una forma particular, la adición de los agentes nucleantes, provocan una considerable mejora, en las propiedades importantes físico – mecánicas, tale como el módulo de elasticidad, referido a flexión, la temperatura de distorsión al calor (HTD), la resistencia a la tracción, al límite de rendimiento elástico, y la transparencia.

Los ejemplos típicos de los agentes nucleantes, son el benzoato de p-tert.-butilo, el 1,3-dibencilidensorbitol y el 1,4-dibencilidensorbitol.

5 Los agentes nucleantes, se añaden a las composiciones de la presente invención, de una forma preferible, en unas cantidades correspondientes a unos porcentajes comprendidos dentro de unos márgenes que van desde un 0,05 %, en peso, hasta un 2 %, en peso, de una forma más preferible, en unas cantidades correspondientes a unos porcentajes comprendidos dentro de unos márgenes que van desde un 01 %, en peso, hasta un 1 %, en peso.

10 La adición de cargas inorgánicas, tales como las consistentes en el talco, el carbonato cálcico, y las fibras minerales, comportan, también, una mejora de algunas propiedades mecánicas, tales como las consistentes en el módulo de elasticidad, referido a flexión, y en la temperatura de distorsión al calor (HTD). El talco, puede también tener un efecto nucleante.

15 EJEMPLOS

Los datos de los materiales de polímeros de propileno, se obtuvieron en concordancia con los siguientes procedimientos:

20 Fracción soluble en xileno

Se procedió a introducir 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno, en un matraz de vidrio, equipado con un refrigerador, y con un agitador magnético. La temperatura, se hace crecer, en un transcurso de tiempo de 30 minutos, al punto de ebullición del disolvente. La solución de esta forma obtenida, se mantiene a reflujo, y se agita, durante un transcurso de tiempo adicional de 30 minutos. Se procede, a continuación, a mantener el matraz, cerrado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, en un baño de hielo y agua, y en agua, con una temperatura controlada mediante termostato, a una temperatura de 25 °C, también, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. El sólido de esta forma obtenido, se filtra, sobre un papel de filtro, del tipo de filtrado rápido y, el líquido de esta forma filtrado, se divide en dos alícuotos de 100 ml. Se procede, a continuación, a verter uno de los alícuotos de 100 ml, del líquido filtrado, en recipiente contenedor de aluminio, el cual se ha pesado previamente, y el cual se calienta en una placa de calentamiento, bajo un flujo de nitrógeno, con objeto de eliminar el disolvente, mediante evaporación. Se procede, a continuación, a mantener el recipiente contenedor, en un horno, a una temperatura de 80°C, bajo la acción del vacío, hasta la obtención de un peso constante. A continuación, se procede a pesar el residuo, con objeto de determinar el porcentaje de polímero soluble en xileno.

35 Contenido de comonomero (C2)

Mediante espectroscopia de RI (de rayos infrarrojos)

40 Se procede a registrar el espectro de una película prensada del polímero, en cuanto a lo referente a los datos de la absorbancia con respecto a los números de onda (cm^{-1}). Se utilizaron las siguientes mediciones, con objeto de calcular el contenido de C2.

45 a) **Área (A₁)** de las bandas de absorción en combinación, entre 4482 y 3950 cm^{-1} , la cual se utiliza para la normalización espectroscópica del espesor de película.

50 b) **Area (A_{C2})** de la banda de absorción, debida a las secuencias metilénicas (vibración de balanceo del CH₂), después de una substracción digital apropiada de un espectro de referencia del polipropileno isotáctico (IPP). Para ambos copolímeros, heterofásico y / o aleatorio, se utiliza un rango comprendido dentro de unos márgenes que van de 660 cm^{-1} a 790 cm^{-1} .

Se procede a determinar el contenido de comonomeros, del componente B, sobre la fracción "amorfa" precipitada del polímero. La fracción "amorfa" precipitada, se obtiene del siguiente modo: se procede añadir, a un alícuoto de 100 ml, del líquido filtrado, obtenido de la forma que se ha definido anteriormente, arriba, se le añaden 200 ml de acetona, bajo un régimen de agitación vigorosa. La precipitación, debe ser completa, tal y como ésta se evidenciará, mediante una clara separación sólido – solución. El sólido de este modo obtenido, se filtra sobre una pantalla de filtro metálica, y éste se seca, en un horno de vacío, a una temperatura de 70° C, hasta que se haya alcanzado un peso constante.

60 Factor de relación molar, del gas de alimentación

Determinado mediante cromatografía de gas

65 Índice de fluidez (MFR)

Determinado en concordancia con la norma ISO 1133 (a una temperatura de 230°C, a una fuerza de 2,16 kg)

Viscosidad intrínseca

5 Determinada en tetrahidronaftaleno, a una temperatura de 135°C

Módulo de elasticidad, referido a flexión

Determinado en concordancia con la norma ISO 178

10 Resistencia al límite de elasticidad y a la rotura

Determinado en concordancia con la norma ISO 527

15 Alargamiento al límite de elasticidad y a la rotura

Determinado en concordancia con la norma ISO 527

Resistencia al impacto IZOD

20 Determinada en concordancia con la norma ISO 180 / 1A

Temperatura de fusión, entalpía de fusión, y temperatura de cristalización

Determinadas mediante DSC, con una variación de temperatura de 20 °C por minuto.

25 Ejemplos 1 y Ejemplo comparativo 1

Ejemplo 130 Preparación del componente catalizador sódico

En un matraz de cuatro bocas, con fondo redondeado, y de 500 ml de capacidad útil, el cual se había purgado previamente con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$, a una temperatura de 4 °C. Se procedió a añadir, a continuación, y en régimen de agitación, 10 g de $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ microesferoidal, con un tamaño medio de partícula de 47 μm (preparado en concordancia con el procedimiento que se encuentra descrito en el ejemplo 1, del documento patente europea EP 728 769), y se procedió a añadir, así mismo, una cantidad determinada de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, en forma racémica, de tal forma que se consiguiera un factor de relación molar de Mg / succinato, correspondiente a un valor de 12. La temperatura, se hizo crecer hasta un nivel de 100 °C, y se mantuvo a este nivel de temperatura, durante un transcurso de tiempo de 6 minutos. A continuación de ello, se procedió a interrumpir el régimen de agitación, se extrajo el líquido, mediante absorción, y se procedió a repetir el tratamiento con $TiCl_4$, a una temperatura de 100 °C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. Después de haber procedido a extraer el líquido mediante absorción, se procedió a añadir $TiCl_4$, fresco, y una cantidad determinada de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, de tal forma que se consiguiera un factor de relación molar de Mg / succinato, correspondiente a un valor de 12. A continuación, la temperatura, se hizo crecer hasta un nivel de 90 °C, y se mantuvo a este nivel de temperatura, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. Después de haber procedido a la extracción mediante absorción, a una temperatura de 85 °C, se procedió a lavar el sólido, seis veces, con hexano anhidro (6 x 100 ml), a una temperatura de 60 °C

50 Sistema catalizador y tratamiento de prepolimerización

Antes de proceder a introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente, arriba, se pone en contacto con triisobutil aluminio (Tibal) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS), a una temperatura de 15 °C, bajo las condiciones que se encuentran recopiladas en la Tabla 1. En el ejemplo comparativo 1, se procedió a utilizar el TEAL (trietilaluminio), en lugar del TIBAL (triisobutilaluminio).

55 Se procede, a continuación, a someter el sistema catalizador, a una prepolimerización, a una temperatura de 20 °C, manteniendo éste en suspensión, en propileno líquido, antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización.

60 Polimerización

65 El proceso de polimerización, se lleva a cabo de una forma continua, en una serie de dos reactores, equipados con dispositivos para transferir el producto, desde un reactor, hasta el otro reactor que se encuentra inmediatamente a continuación del primero. El primer reactor, se trata de un reactor de bucle, de fase líquida, y el segundo reactor, se trata de un reactor de fase de gas, con suelo fluidificado. Se procede a preparar, en el reactor de bucle, de fase líquida, un homopolímero de propileno, mientras que, en el reactor de fase de gas, se prepara un copolímero de

etileno, en presencia de un homopolímero de propileno, el cual procede de la primera etapa. Como regulador del peso molecular, se utiliza el hidrógeno.

5 La fase de gas (propileno, etileno e hidrógeno), se analiza, de una forma continua, vía cromatografía de gases.

Al final de la serie de procesado, se procede a descargar la materia en polvo, y ésta se seca, bajo un flujo de nitrógeno.

10 Las condiciones principales de la polimerización, y los datos de análisis, referentes a los polímeros producidos en los tres reactores, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

15 El proceso de polimerización, se llevó a cabo mediante la utilización del mismo catalizador, y bajo las condiciones que se encuentran descritas en el ejemplo 1, con las diferencias consistentes en el hecho de que se utilizó el trietilaluminio (TEAL), en lugar del TIBAL (triisobutilaluminio).

Tabla 1

CONDICIONES DEL PROCESO	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Precontacto		
Tiempo de residencia (minutos)	19	20
Factor de relación Tibal / donante	8	10 (Teal)
T (° C)	15	15
1^{er} reactor en fase líquida – Homopolímero de propileno		
Temperatura, °C	70	70
Presión, bar	40	40
Tiempo de residencia, minutos	58	65
H ₂ introducido, mol, ppm	4100	4000
Separación, % en peso	83	81
Reactor de fase de gas Polimerización C₂⁻ / C₃⁻		
Temperatura, °C	80	80
Presión, bar	15	15
Tiempo de residencia, minutos	13	25
C ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻ , %	0,33	0,29

20

Continuación Tabla 1

CONDICIONES DEL PROCESO		
	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Reactor de fase de gas Polimerización C₂⁻ / C₃⁻		
H ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ , %	0,07	0,08
Separación, % en peso	17	19
% C ₂ en copolímero	44	41
Factor de relación de actividad (Kg / g)	1,01	0,59
Densidad aparente g / cm ³	0,45	0,46
Propiedades del polímero		
MFR (g / 10')	40	46
Solubles en xileno (%)	16,1	17,9
XSIV (dl / g)	2,43	2,37
Módulo de elasticidad (flexión) (MPa)	1518	1466
Izod a 23 °C (KJ / m ²)	4,8	4,8
Izod a 0 °C (KJ / m ²)	4,2	4,6
Izod a -20 °C (KJ / m ²)	3,0	3,8
Resistencia a la tracción al límite de elasticidad (MPa)	27,3	26,3
Notas: concentr. de H ₂ = concentración de hidrógeno, en el monómero líquido; C ₂ ⁻ = etileno; /C ₃ ⁻ = propileno; Separación = cantidad de polímero preparada en el reactor concernido, referido al peso total;		

REIVINDICACIONES

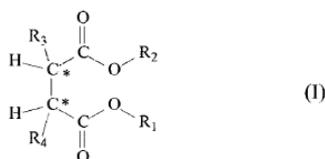
1.- Un procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros de propileno, el cual se lleve a cabo en presencia de un sistema catalizador, el cual comprende el producto obtenido procediendo a poner en contacto (a) un componente catalizador sólido, el cual tiene un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 15 μm hasta los 80 μm , el cual comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene por lo menos un eslabón de Ti-halógeno, y por lo menos dos compuestos donantes de electrones, encontrándose presente, uno de ellos, en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50 % molar hasta un 90 % molar, con respecto a la cantidad total de los donantes, y que se selecciona de entre succinatos, y seleccionándose, el otro de entre ellos, de entre 1,3-diéteres, (b) un compuesto de hidrocarbilo de aluminio, en el cual, el hidrocarbilo, se selecciona de entre radicales aromáticos o alifáticos, ramificados, C₃-C₁₀ y, de una forma opcional (c) un compuesto donante de electrones, externo, y que comprende las siguientes etapas:

(i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y, de una forma opcional, (c), durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,1 minutos hasta los 120 minutos, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 90 °C;

(ii) polimerizar propileno, de una forma opcional, en presencia de etileno y / o de alfaolefinas C₄-C₁₀, produciendo un (co)polímero de propileno, el cual sea insoluble en xileno, en un porcentaje de por lo menos un 85%, en peso, a una temperatura de 25 °C, determinado en la sección experimental, y

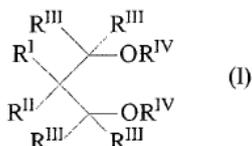
(iii) en una etapa sucesiva, realizada en una fase de gas, en presencia del producto procedente de (ii), polimerizando mezclas de etileno con α -olefinas CH₂-CHR, en las cuales, R es un radical hidrocarburo, el cual tiene 1 - 10 átomos de carbono, para producir un copolímero de etileno.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el succinato presente en el componente catalizador sólido (a), se selecciona de entre los succinatos de la fórmula (I) que facilita abajo



en la cual, los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, son un grupo alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo ó alquilarilo, los cuales, de una forma adicional, contienen heteroátomos; y los radicales R₃ y R₄, iguales o diferentes el uno con respecto al otro, son un grupo alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₅-C₂₀, arilalquilo ó alquilarilo, con la condición de que, por lo menos uno de ellos, sea un alquilo ramificado; encontrándose identificado, los citados compuestos, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos, en la estructura de la fórmula (I), como estereoisómeros del tipo (S, R) ó (R, S).

3.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, los 1,3-diéteres, pertenecen a la siguiente fórmula



en donde, R^I y R^{II}, son iguales o diferentes y son, hidrógeno, o son grupos hidrocarburos C₁-C₁₈, lineales o ramificados, los cuales pueden también formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III}, iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, son hidrógeno, ó grupos hidrocarburo C₁-C₁₈; los grupos R^{IV}, iguales o diferentes, el uno con respecto al otro, son hidrógeno, o grupos hidrocarburo C₁-C₁₈, los grupos R^{IV}, iguales o diferentes el uno con respecto al otro, tienen el mismo significado de R^{III}, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, éstos, no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV}, puede contener heteroátomos, seleccionados de entre halógenos, N, O, S, y Si.

4.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, el componente catalizador (a), comprende un compuesto de titanio, el cual tiene por lo menos un eslabón de Ti-halógeno, y un haluro de Mg.

5.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, el componente catalizador (a), tiene un tamaño medio de partícula, correspondiente a una valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 μm a 70 μm .

6.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, el succinato, se encuentra presente en una cantidad correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50 %, en peso, hasta un 90 %, en peso,

en peso, con respecto al peso total de los donantes y, el 1,3-diéter, constituye, de una forma preferible, la cantidad restante, con respecto a la cantidad total de donantes.

- 5 7.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, el compuesto de alquil-aluminio, se selecciona de entre tri-isopropilaluminio, el tri-isobutilaluminio el tri-iso-hexilaluminio, el tri-iso-octilaluminio.
- 8.- El procedimiento, según la reivindicación 7, en el cual, el compuesto de alquil-aluminio, es el tri-isobutilaluminio.
- 10 9.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, en la etapa (i), los componentes que forman el catalizador, se ponen en contacto con un disolvente hidrocarburo inerte, líquido, a una temperatura que se encuentra por debajo de los 60 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde los seis segundos a los 60 minutos.
- 15 10.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, en la etapa (i), los componentes del catalizador, (a) y (b) y, de una forma opcional (c), se introducen en un recipiente de pre-contacto, en unas cantidades tales que, el factor de relación, en peso, (b) / (a), sea el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 0,1 -10, y en el caso en el que, el compuesto (c), se encuentre presente, el factor de relación, en peso, (b) / (c), es el es el correspondiente a un valor que se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 200.
- 20 11.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, el catalizador precontactado, se introduce, a continuación, en un reactor de prepolymerización, en donde tiene lugar una etapa prepolymerización (i).
- 25 12.- El procedimiento, según la reivindicación 11, en el cual, el catalizador, se prepolymeriza, a un grado de prepolymerización, el cual se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 g hasta los 800 g, por gramo de componente catalizador sólido.
- 13.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, la etapa (ii), se lleva a cabo en monómero líquido.
- 30 14.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, las composiciones finales del polímero, comprenden, de una forma preferible, 30 – 90 partes, en peso, de (A) un polímero de propileno, el cual contiene, de una forma opcional, cantidades menores de etileno y / o de alfa olefinas C₄-C₁₀, que es insoluble en xileno, a una temperatura de 25°C, y 10 – 70 partes en peso, de (B) un copolímero de etileno soluble en xileno, a una temperatura de 25 °C, el cual contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van del 20 % al 70 %, de alfa olefina C₃-C₁₀.
- 35