

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 954**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2014** **PCT/US2014/067703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015** **WO15081254**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2014** **E 14865185 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021** **EP 3074435**

54 Título: **Partículas de catalizador y procedimiento de polimerización para copolímeros de impacto**

30 Prioridad:

27.11.2013 US 201361909461 P

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

24.03.2022

73 Titular/es:

W.R. GRACE & CO. - CONN. (100.0%)

**7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US**

72 Inventor/es:

VAN EGMOND, JAN W.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 901 954 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

Partículas de catalizador y procedimiento de polimerización para copolímeros de impacto

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización para copolímeros de impacto que emplea partículas de una composición de procatalizador, y al uso de las partículas en el procedimiento.

10 **Antecedentes**

Un impact copolymer (copolímero de impacto - ICOP), p. ej., copolímero de impacto de propileno, es un polímero heterofásico caracterizado por una fase continua que es un polímero basado en propileno y una fase elastomérica discontinua o de "caucho" dispersa por toda la fase continua. Un procedimiento de producción de copolímero de impacto de propileno convencional se lleva a cabo en un procedimiento en dos etapas. Un primer polímero (la fase continua) se produce en un primer reactor de polimerización. El producto de esta primera etapa se mueve entonces desde el primer reactor hasta un segundo reactor (es decir, un reactor de impacto) donde se produce un segundo polímero (la fase discontinua). La fase discontinua se incorpora dentro de una matriz de la fase continua, formándose de ese modo el copolímero de impacto. El material resultante se conoce como un copolímero de impacto, y tiene propiedades beneficiosas, tales como buena resistencia al impacto mientras se mantiene gran parte de su módulo de rigidez. La fracción en peso del material de caucho en el producto de ICOP final se denomina copolímero de fracción o contenido de caucho, abreviado como Fc.

La fase discontinua es normalmente de naturaleza elastomérica o de caucho. Esto plantea muchas dificultades de procesamiento. Debido a la pegajosidad y adhesividad del segundo polímero, disminuye la fluidez del copolímero de impacto a medida que aumenta la cantidad de elastómero (la fase discontinua) presente en el copolímero de impacto. La disminución de la fluidez es problemática, especialmente cuando se producen high impact copolymer products (productos de copolímero de alto impacto - HICOP), p. ej., con Fc mayor de o igual al 30 por ciento en peso (% en peso). Por ejemplo, la adhesividad de las partículas y la escasa fluidez del copolímero de impacto de propileno con Fc mayor de 30 % pueden provocar una serie de problemas de producción incluidos, pero sin limitarse a, la acumulación en las paredes del reactor de impacto, la aglomeración de polvo, la formación de grandes fragmentos, y/o retenciones en el contenedor de purga de producto que dan como resultado un rendimiento reducido de la planta o incluso un apagado de la planta.

Lo deseable sería un procedimiento para producir un copolímero de impacto mediante el cual la fluidez de las partículas de polímero se mantiene o mejora a medida que aumenta el Fc del copolímero de impacto, particularmente cuando el Fc para el copolímero de impacto es mayor de 30 %.

40 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento de polimerización que comprende:

45 halogenar, en presencia de un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido, partículas de un precursor de procatalizador de MagTi que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros para formar partículas de una composición de procatalizador que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, en donde D50 es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra está por encima del diámetro de partícula establecido;

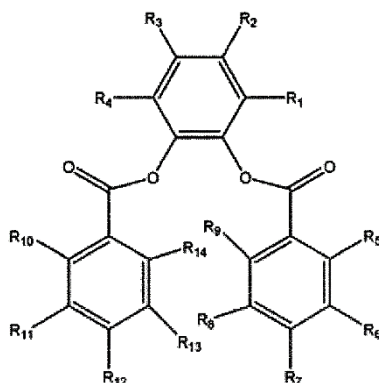
50 poner en contacto en primer lugar, en primeras condiciones de polimerización, propileno y opcionalmente uno o más primeros comonómeros con una composición de catalizador que comprende las partículas de la composición de procatalizador en un primer reactor de polimerización para formar un polímero basado en propileno activo; y

55 poner en contacto en segundo lugar, en segundas condiciones de polimerización, el polímero basado en propileno activo con al menos un segundo comonómero en un segundo reactor de polimerización para formar un copolímero de impacto de propileno;

en donde

60 (a) el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido tiene la estructura (I)

(I)



en donde R_1 - R_{14} son iguales o diferentes; cada uno de R_1 - R_{14} puede seleccionarse independientemente de un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos, siempre que al menos uno de R_1 - R_{14} no sea hidrógeno; y

(b) el polímero basado en propileno activo tiene una velocidad de flujo del fundido mayor de 100 g/10 min medido según la norma ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C.

El al menos un segundo comonomero puede ser una olefina.

La presente invención también proporciona el uso de partículas de una composición de procatalizador formada a partir de un precursor de procatalizador de MagTi y un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido que tiene la estructura (I) definida anteriormente en un procedimiento tal como se definió anteriormente, en donde las partículas de la composición de procatalizador tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, en donde D50 es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra está por encima del diámetro de partícula establecido.

Una ventaja de una realización de la presente invención es un procedimiento para mejorar la fluidez para el copolímero de impacto de propileno, particularmente el propylene high rubber content impact copolymer (copolímero de impacto de alto contenido de caucho de propileno - HICOP) con Fc mayor de 30 %.

Otra ventaja de una realización de la presente invención es un procedimiento para mejorar la fluidez para el copolímero de impacto de propileno producido a partir de una composición de catalizador de Ziegler-Natta que contiene un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido.

Descripción detallada

La presente invención se describe con referencia a realizaciones de la invención.

Las partículas de la composición de procatalizador tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, preferiblemente de 25 micrómetros a 30 micrómetros. Las partículas de precursor de procatalizador de MagTi tienen un D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, preferiblemente de 25 micrómetros a 30 micrómetros. El diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido puede ser un dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

La composición de procatalizador y el precursor de procatalizador de MagTi pueden componerse cada uno de partículas que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. En otra realización, las partículas de composición de procatalizador tienen un D50 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

La composición de procatalizador y el precursor de procatalizador de MagTi también pueden ser una pluralidad de partículas que tienen un D90 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. En otra realización, las partículas de composición de procatalizador tienen un D90 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

La composición de procatalizador puede ser una pluralidad de partículas de $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$ complejo con dibenzoato de 3-metil-5-*t*-butil-1,2-fenileno, las partículas de composición procatalizador tienen un D50 de 25 o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros, en donde Et representa etileno.

El procedimiento de polimerización incluye halogenar un precursor de procatalizador de magnesio/titanio (o “MagTi”) en presencia de un substituido 1,2-phenylene aromatic diester (diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido - o “SPAD”) para formar partículas de una composición de procatalizador que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros. El precursor de procatalizador de MagTi es una forma sólida de material particulado y tiene un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros. El procedimiento de polimerización incluye además poner en contacto en primer lugar, en primeras condiciones de polimerización, propileno y opcionalmente uno o más primeros comonómeros con una composición de catalizador para formar un polímero basado en propileno activo. La composición de catalizador puede incluir las partículas de la presente composición de procatalizador, un cocatalizador, y opcionalmente un donador de electrones externo. El procedimiento de polimerización incluye además poner en contacto en segundo lugar, en segundas condiciones de polimerización, el polímero basado en propileno activo con al menos un segundo comonómero en un segundo reactor de polimerización para formar un copolímero de impacto de propileno. El al menos un segundo comonómero puede ser una olefina.

El procedimiento de polimerización se describe adicionalmente en la presente memoria en detalle con referencia a etapas específicas de halogenación, primera polimerización y segunda polimerización según realizaciones de la invención.

1. Halogenación

El procedimiento de polimerización de la presente invención incluye halogenar el precursor de procatalizador de MagTi en presencia de un donador de electrones interno, concretamente el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido, SPAD. El “precursor de procatalizador de magnesio/titanio” o “precursor de procatalizador de MagTi” tiene la fórmula $\text{Mg}_d\text{Ti}(\text{OR}^e)_f\text{X}_g$ en donde R^e es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' en donde R' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro; d es de 0,5 a 56, o de 2 a 4; f es de 2 a 116 o de 5 a 15; y g es de 0,5 a 116, o de 1 a 3. El precursor de procatalizador de MagTi puede prepararse mediante precipitación controlada por medio de la eliminación de un alcohol del medio de reacción de precursor usado en su preparación. El medio de reacción puede comprender una mezcla de un líquido aromático, tal como un compuesto aromático clorado, o clorobenceno, con un alcohol, especialmente etanol. Los agentes de halogenación adecuados pueden incluir tetrabromuro de titanio, tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, especialmente tetracloruro de titanio. La eliminación del alcohol de la disolución usada en la halogenación da como resultado la precipitación del precursor sólido que tiene una morfología y un área superficial deseables.

El precursor de procatalizador de MagTi puede ser una pluralidad de partículas que son uniformes en cuanto a tamaño de partícula, teniendo las partículas de precursor de procatalizador de MagTi un D50 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. El término “D50”, tal como se usa en la presente memoria, es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra esté por encima del diámetro de partícula establecido. En una realización, las partículas de precursor de procatalizador de MagTi tienen un D50 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

En una realización, el precursor de procatalizador de MagTi es una pluralidad de partículas que tienen un D90 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. El término “D90”, tal como se usa en la presente memoria, es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 90 % del peso de la muestra esté por encima del diámetro de partícula establecido. En otra realización, las partículas de precursor de procatalizador de MagTi tienen un D90 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

En una realización, el precursor de procatalizador de MagTi es una pluralidad de partículas de $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$, teniendo las partículas un D50 de 25 micrómetros a 30 micrómetros, en donde Et representa etileno.

La halogenación (o halogenado) puede producirse mediante un agente de halogenación. Un “agente de halogenación”, tal como se usa en la presente memoria, es un compuesto que convierte el precursor de procatalizador (o compuesto intermedio de procatalizador) en una forma de haluro. Un “agente de titanación”, tal como se usa en la presente memoria, es un compuesto que proporciona las especies de titanio catalíticamente activas. La halogenación y la titanación pueden convertir el resto de magnesio presente en el precursor de procatalizador en un soporte de haluro de magnesio sobre el que se deposita el resto de titanio (tal como un haluro de titanio).

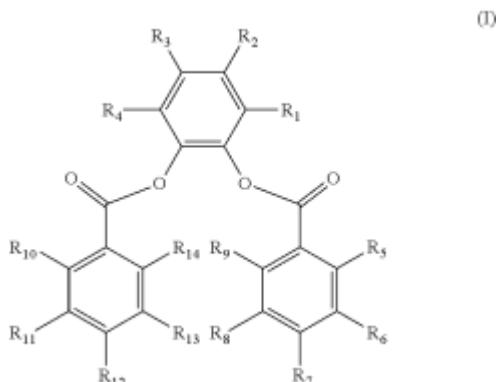
El agente de halogenación puede ser un haluro de titanio que tiene la fórmula $Ti(OR^f)_iX_h$ en donde R^f y X se definen como anteriormente, f es un número entero de 0 a 3; h es un número entero de 1 a 4; y $f + h$ es 4. De esta manera, el haluro de titanio es simultáneamente el agente de halogenación y el agente de titanación. En una realización, el haluro de titanio es $TiCl_4$ y puede producirse halogenación mediante la cloración del precursor de procatalizador con el $TiCl_4$. La cloración (y la titanación) pueden llevarse a cabo en presencia de un líquido aromático o alifático clorado o no clorado, tal como diclorobenceno, o-clorotolueno, clorobenceno, benceno, tolueno, xileno, octano o 1,1,2-tricloroetano. En aún otra realización, la halogenación y la titanación se llevan a cabo mediante el uso de una mezcla de agente de halogenación y líquido aromático clorado que comprende de 40 a 60 por ciento en volumen de agente de halogenación, tal como $TiCl_4$.

En una realización, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 150 °C durante una duración de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 100 minutos durante la halogenación (cloración).

La reacción de halogenación puede realizarse en presencia del SPAD que es el donador de electrones interno. Tal como se usa en la presente memoria, un "internal electron donor- donador de electrones interno" (o "TED") es un compuesto añadido o formado de otro modo durante la formación de la composición de procatalizador que dona al menos un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante. Sin desear restringirse por ninguna teoría particular, se cree que durante la halogenación (y la titanación) el donador de electrones interno (1) regula la formación de sitios activos y, por tanto, mejora la estereoselectividad del catalizador, (2) regula la posición del titanio sobre el soporte basado en magnesio, (3) facilita la conversión de los restos de magnesio y titanio en los respectivos haluros y (4) regula el tamaño de unidad cristalina del soporte de haluro de magnesio durante la conversión. Por tanto, la provisión del donador de electrones interno produce una composición de procatalizador con estereoselectividad mejorada.

El donador de electrones interno, SPAD, puede añadirse antes, durante o después del calentamiento de la mezcla de reacción. El donador de electrones interno puede añadirse antes, durante o después de la adición del agente de halogenación al precursor de procatalizador. La halogenación del precursor de procatalizador de $MagTi$ puede avanzar en presencia del SPAD.

El donador de electrones interno es un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido que tiene la estructura (I) a continuación.



en donde R_1 - R_{14} son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_{14} puede seleccionarse independientemente de un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos. Al menos uno de R_1 - R_{14} no es hidrógeno. Dicho de otro modo, al menos uno de R_1 - R_{14} es un sustituyente distinto de hidrógeno.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo" y "hidrocarburo" se refieren a sustituyentes que contienen solo átomos de hidrógeno y carbono, incluidas especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas, condensadas o acíclicas, y combinaciones de las mismas. Los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo, aralquilo, alquilarilo y alquinilo.

Tal como se usa en la presente memoria, los términos "hidrocarbilo sustituido" e "hidrocarburo sustituido" se refieren a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes distintos de hidrocarbilo. Un ejemplo no limitativo de un grupo sustituyente distinto de hidrocarbilo es un heteroátomo. Tal como se usa en la presente memoria, un "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de carbono o hidrógeno. El heteroátomo puede ser un átomo distinto de carbono de los Grupos IV, V, VI y VII de la Tabla periódica. Los Ejemplos no limitativos de heteroátomos incluyen: halógenos (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S y Si. Un grupo hidrocarbilo sustituido también incluye un grupo halohidrocarbilo y un grupo hidrocarbilo que contiene silicio. Tal como se usa en la presente memoria, el término grupo "halohidrocarbilo" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más átomos de

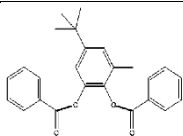
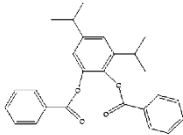
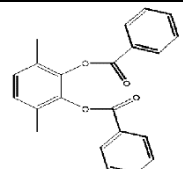
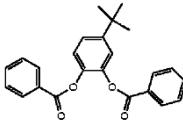
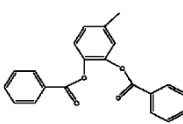
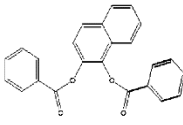
halógeno. Tal como se usa en la presente memoria, el término “grupo hidrocarbilo que contiene silicio” es un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más átomos de silicio. El o los átomos de silicio puede(n) o no estar en la cadena carbonada.

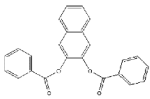
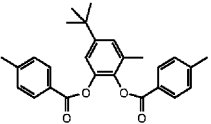
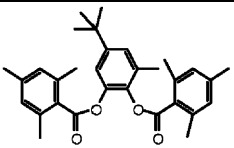
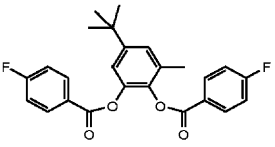
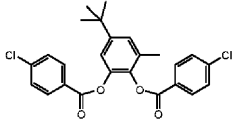
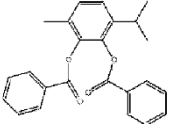
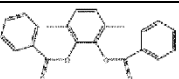
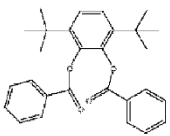
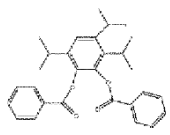
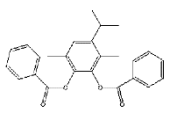
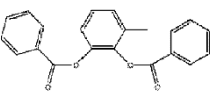
5 En una realización, el SPAD con la Estructura (I) incluye cada uno de R_1 - R_{14} independientemente seleccionado de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos. Al menos uno de R_1 - R_{14} es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos. En una realización adicional, al menos uno de R_1 - R_{14} es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

15 En una realización, el SPAD con la Estructura (I) incluye cada uno de R_1 - R_{14} independientemente seleccionado de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos. Al menos dos de R_1 - R_{14} son un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. En una realización adicional, al menos dos de R_1 - R_{14} son un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

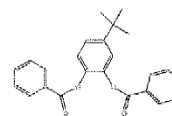
20 Se proporcionan ejemplos no limitativos de SPAD adecuado para el donador de electrones interno en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Compuesto	Estructura
dibenzoato de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 4-t-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 4-metil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 1,2-naftaleno	

dibenzoato de 2,3-naftaleno	
di(4-etilbenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno	
di(2,4,6-trimetilbenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno	
di(4-fluorobenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno	
di(4-clorobenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3-metil-6-isopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-di-terc-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,4,6-triisopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-4-isopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3-metil-1,2-fenileno	

dibenzoato de 3-terc-butil-1,2-fenileno



En una realización, el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido es el dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

El producto de reacción de la etapa de halogenación es una composición de procatalizador. La composición de procatalizador puede ser una composición de catalizador de Ziegler-Natta. La composición de procatalizador puede formarse a partir del precursor de procatalizador de MagTi y el donador de electrones interno SPAD. La composición de procatalizador puede ser una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio, complejoado con el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido (es decir, el donador de electrones interno). La composición de procatalizador puede componerse de partículas que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. En una realización, las partículas de composición de procatalizador tienen un D50 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

En una realización, la composición de procatalizador es una pluralidad de partículas que tienen un D90 de 19 micrómetros, o 20 micrómetros, o 21 micrómetros, o 22 micrómetros, o 23 micrómetros, o 24 micrómetros, o 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros. En otra realización, las partículas de composición de procatalizador tienen un D90 de 25 micrómetros, o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

En una realización, la composición de procatalizador es una pluralidad de partículas de $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ complejoado con dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno, teniendo las partículas de composición procatalizador un D50 de 25 o 26 micrómetros, o de 27 micrómetros a 28 micrómetros, o 29 micrómetros, o 30 micrómetros.

2. Primera polimerización

El procedimiento de polimerización de la presente invención incluye poner en contacto en primer lugar, en primeras condiciones de polimerización, propileno y opcionalmente uno o más primeros comonómeros con una composición de catalizador que comprende las partículas de la presente composición de procatalizador en un primer reactor de polimerización para formar un polímero basado en propileno activo. La composición de catalizador puede incluir las partículas de la presente composición procatalizador (formada a partir del precursor de procatalizador de MagTi y SPAD con tamaño de partícula D50 de 19-30 micrómetros tal como se describió anteriormente), un cocatalizador y, opcionalmente, un donador de electrones externo.

Tal como se usa en la presente memoria, un "polímero basado en propileno activo" es un polímero basado en propileno que contiene una cantidad de catalizador activo que es capaz de dar polimerización adicional tras la exposición a una olefina en condiciones de polimerización.

La composición de catalizador puede incluir un cocatalizador. El cocatalizador puede ser un compuesto de organoaluminio, tal como compuestos de trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, dihaluro de alquilaluminio, alcóxido de dialquilaluminio y dialcóxido de alquilaluminio que contienen de 1-10, preferiblemente 1-6 átomos de carbono de cada grupo alquilo o alcóxido. En una realización, el cocatalizador es un compuesto de trialquilaluminio C_{1-4} , tal como trietilaluminio (TEA).

La composición de catalizador incluye opcionalmente un donador de electrones externo. En una realización, la composición de catalizador incluye un mixed external electron donor (donador de electrones externo mixto - MEED) que se compone de uno o más selectivity control agents (agentes de control de selectividad - SCA) y uno o más activity limiting agents (agentes de limitación de actividad - ALA). El SCA es un alcóxisilano que tiene la fórmula general: $SiR_m(OR')_{4-m}$ (I) donde R independientemente cada aparición es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos Grupo 14, 15, 16 o 17, R contiene hasta 20 átomos sin contar hidrógeno y halógeno, R' es un grupo alquilo C_{1-20} , y m es 0, 1, 2 o 3. En una realización, R es grupo arilo C_{6-12} , alquilo o aralquilo, cicloalilo C_{3-12} , alquilo ramificado C_{3-12} o amino cíclico C_{3-12} , y R' es alilo C_{1-4} y m es 1 o 2.

Los ejemplos no limitativos de composiciones de alcóxisilano adecuadas incluyen dicitlopentildimetoxisilano, di-terc-butildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, metilciclohexildietoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, etilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisobutildietoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano,

ciclopentilpirrolidinodimetoxisilano, bis(pirrolidino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dimetildimetoxisilano.

El SCA puede seleccionarse de dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano y n-propiltrimetoxisilano, y combinaciones de los mismos.

El MEED puede incluir uno o más agentes de limitación de actividad. Tal como se usa en la presente memoria, un "activity limiting agent" (agente de limitación de actividad - "ALA") es un material que reduce la actividad catalítica a temperatura elevada (es decir, una temperatura mayor de aproximadamente 85 °C). Una ALA inhibe o impide de otro modo el recalcado del reactor de polimerización y garantiza la continuidad del procedimiento de polimerización. Normalmente, la actividad de los catalizadores Ziegler-Natta aumenta a medida que se eleva la temperatura del reactor. Los catalizadores de Ziegler-Natta mantienen generalmente una alta actividad cerca de la temperatura del punto de fusión del polímero producido. El calor generado por la reacción de polimerización exotérmica puede provocar que las partículas de polímero formen aglomerados y, en última instancia, puede conducir a la interrupción de la continuidad para el procedimiento de producción de polímeros. El ALA reduce la actividad catalítica a temperatura elevada, impidiendo de ese modo el recalcado del reactor, la reducción (o la prevención) de la aglomeración de partículas, y garantizando la continuidad del procedimiento de polimerización.

El ALA puede ser un éster de ácido carboxílico alifático. El éster de ácido carboxílico alifático puede ser un éster de ácido alifático C₄-C₃₀, puede ser un mono o poliéster (dos o más), puede ser de cadena lineal o ramificada, puede ser saturado o insaturado, y cualquier combinación de los mismos. El éster de ácido alifático C₄-C₃₀ también puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos Grupo 14, 15 o 16. Los ejemplos no limitativos de ésteres de ácido alifático C₄-C₃₀ adecuados incluyen ésteres alquílicos C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₄₋₃₀ alifáticos, ésteres alquílicos C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos, mono y diésteres alílicos C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C₄₋₂₀ alifáticos, ésteres alquílicos C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos, y derivados de mono o policarboxilato C₄₋₂₀ de (poli)glicoles C₂₋₁₀₀ o éteres de (poli)glicol C₂₋₁₀₀. En una realización, el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ puede ser un laurato, un miristato, un palmitato, un estearato, un oleato, un sebacato, mono o diacetatos de (poli)(alquilenglicol), mono o di-miristatos de (poli)(alquilenglicol), mono o di-lauratos de (poli)(alquilenglicol), mono o di-oleatos de (poli)(alquilenglicol), tri(acetato) de glicerilo, triéster de glicerilo de ácidos carboxílicos alifáticos C₂₋₄₀, y mezclas de los mismos. En otra realización, el éster alifático C₄-C₃₀ es miristato de isopropilo o sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el ALA es miristato de isopropilo.

En una realización, la ALA es sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el MEED es cualquier combinación de (i) n-propiltrimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano y/o diisopropildimetoxisilano con (ii) cualquier combinación de miristato de isopropilo y/o sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el MEED es n-propiltrimetoxisilano y miristato de isopropilo.

En una realización, el MEED es n-propiltrimetoxisilano y sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el MEED es metilciclohexildimetoxisilano y sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el MEED es metilciclohexildimetoxisilano y miristato de isopropilo.

En una realización, el MEED es dicitlopentildimetoxisilano y miristato de isopropilo.

En una realización, el MEED es dicitlopentildimetoxisilano y sebacato de di-n-butilo.

En una realización, el MEED es diisopropildimetoxisilano y miristato de isopropilo.

En una realización, el MEED es diisopropildimetoxisilano y sebacato de di-n-butilo.

La composición de catalizador puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

El procedimiento de polimerización incluye poner en contacto, en primeras condiciones de polimerización, propileno con la composición de catalizador en un primer reactor de polimerización para formar un polímero basado en propileno activo. Tal como se usa en la presente memoria, "condiciones de polimerización" son parámetros de temperatura y presión dentro de un reactor de polimerización adecuados para fomentar la polimerización entre la composición de catalizador y una olefina para formar el polímero deseado. El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización en masa, que se hace funcionar en uno, o más de un reactor. Por consiguiente, el reactor de polimerización puede ser un reactor de polimerización en fase gaseosa, un reactor de polimerización en fase líquida o una combinación de los mismos.

La polimerización puede realizarse en dos reactores de polimerización en fase gaseosa conectados en serie. Tal como se usa en la presente memoria, "polimerización en fase gaseosa" (o "condiciones de polimerización en fase gaseosa") es el paso de un medio de fluidización ascendente, conteniendo el medio de fluidización uno o más monómeros, en presencia de un catalizador a través de un lecho fluidizado de partículas de polímero mantenidas en un estado fluidizado por el medio de fluidización. El contacto entre el monómero de propileno y la composición de catalizador de Ziegler-Natta se produce en una zona de reacción del reactor.

El reactor de polimerización en fase gaseosa puede ser un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa. "Fluidización", "fluidizado" o "fluidificación" es un proceso de puesta en contacto gas-sólido en el que se levanta y agita un lecho de partículas de polímero finamente divididas mediante una corriente ascendente de gas. La fluidización se produce en un lecho de material particulado cuando un flujo ascendente de fluido a través de los intersticios del lecho de partículas alcanza un diferencial de presión y un incremento de resistencia de rozamiento que supera el peso de material particulado. Por tanto, un "lecho fluidizado" es una pluralidad de partículas de polímero en suspensión en un estado fluidizado mediante una corriente de un medio de fluidización. Un "medio de fluidización" es uno o más gases de olefina, opcionalmente un gas portador (tal como N₂) y opcionalmente un líquido (tal como un hidrocarburo) que asciende a través del reactor en fase gaseosa.

Un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa (o reactor en fase gaseosa) típico puede incluir un recipiente (es decir, el reactor), el lecho fluidizado, una placa distribuidora, una entrada y una salida, tuberías, un compresor, un enfriador de gas de ciclo o intercambiador de calor, y un sistema de descarga de productos. El recipiente puede incluir una zona de reacción y una zona de reducción de velocidad, cada una de las cuales está ubicada por encima de la placa distribuidora. El lecho fluidizado puede estar ubicado en la zona de reacción. El medio de fluidización puede pasar a través del reactor de polimerización en fase gaseosa a una velocidad suficiente para mantener el lecho de partículas sólidas en una condición en suspensión. La corriente gaseosa que contiene monómero gaseoso sin reaccionar puede retirarse del reactor de manera continua, comprimirse, enfriarse y recircularse al reactor. El producto puede retirarse del reactor y se añade monómero de reposición a la corriente de recirculación.

El medio de fluidización puede incluir gas de monómero de propileno y al menos otro gas tal como una olefina y/o un gas portador tal como nitrógeno. El medio de fluidización también puede incluir gas hidrógeno. Durante la polimerización, el hidrógeno puede ser un agente de transferencia de cadena y puede afectar al peso molecular (y, de manera correspondiente, la velocidad de flujo del fundido) del polímero resultante.

Muchos parámetros operativos pueden monitorizarse y controlarse durante la polimerización en fase gaseosa. Un parámetro es la densidad aparente fluidizada. La "fluidized bulk density (densidad aparente fluidizada)" (o "FBD") es el peso de sólido (es decir, partículas de polímero) por volumen unitario en el lecho fluidizado. FBD es un valor medio que puede ser mayor o menor que la densidad aparente localizada en cualquier punto de la porción de reactor fijo. FBD es un indicador directo de la salud operativa del reactor en fase gaseosa. Los cambios no esperados en FBD indican a menudo que el reactor puede estar experimentando problemas. El FBD puede incluir una upper fluidized bulk density (densidad aparente fluidizada superior - UFBD) y una lower fluidized bulk density (densidad aparente fluidizada inferior - LFBD). Otro parámetro es la densidad aparente asentada.

El reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa puede ser un reactor a escala comercial. Un "reactor a escala comercial" es un reactor de polimerización capaz de producir 40 kilotoneladas al año (KTA) o más de 5 toneladas métricas/h de polímero basado en propileno. Un ejemplo no limitativo de un reactor de polimerización en fase gaseosa a escala comercial es un reactor UNIPOLTM.

La composición de catalizador puede alimentarse a una sección inferior del reactor. La reacción puede producirse con el contacto entre la composición de catalizador y el medio de fluidización, produciendo partículas de polímero en crecimiento. El medio de fluidización puede pasar hacia arriba a través del lecho fluidizado, proporcionando un medio para la transferencia de calor y la fluidización. El reactor puede incluir una sección expandida ubicada por encima de la zona de reacción. En la sección expandida, las partículas que tienen una mayor velocidad terminal que la velocidad del medio de fluidización pueden precipitar a partir de la corriente de medio de fluidización. Después de salir del reactor, el medio de fluidización puede pasar a través de un compresor y uno o más intercambiadores de calor para eliminar el calor de polimerización antes de volver a introducirse en la sección de reacción del reactor. El medio de fluidización puede contener o no una cantidad de líquido después de enfriamiento y condensación.

Opcionalmente, uno o más monómeros de olefina pueden introducirse en un reactor de polimerización junto con el propileno para reaccionar con el procatalizador, cocatalizador y EED y para formar un polímero, o un lecho fluidizado de partículas de polímero. Los ejemplos no limitativos de monómeros de olefina adecuados incluyen etileno (con los propósitos de esta descripción, se considera que el etileno es una alfa-olefina), α -olefinas C₄₋₂₀, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares. En una realización, el propileno se introduce como la única α -olefina en el primer reactor de polimerización para formar un homopolímero de propileno.

En una realización, el procedimiento de polimerización incluye formar, en el primer reactor, un polímero basado en propileno que tiene de 0,1 % en peso o 0,5 % en peso, o 1,0 % en peso, o 1,5 % en peso, o 2,0 % en peso, o 2,5 % en peso, o 3,0 % en peso, o 3,5 % en peso a 4,0 % en peso, o de 5,0 % en peso a menos de 6,0 % en peso de componentes xylene solubles (solubles en xileno - XS). El porcentaje en peso XS se basa en el peso total del polímero.

La reacción de polimerización puede formar un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno. En una realización, la reacción de polimerización forma homopolímero de propileno.

El polímero basado en propileno activo formado en el primer reactor tiene una velocidad de flujo del fundido mayor de 100 g/10 min medido según la norma ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C. En una realización, el procedimiento incluye formar, en el primer reactor, un polímero basado en propileno activo que tiene una o más de las siguientes propiedades: (i) una MFR de más de 100 g/10 min a 200 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C; (ii) un contenido de componentes solubles en xileno menor de 3 % en peso, o de aproximadamente 0,1 % en peso a menos de 2,0 % en peso; y/o (iii) una T_{MF} mayor de aproximadamente 165 °C, o mayor de 170 °C. En una realización adicional, el polímero basado en propileno con una o más propiedades (i)-(iii) es homopolímero de propileno.

3. Segunda polimerización

En el procedimiento de la presente invención, el polímero basado en propileno activo del primer reactor de polimerización se introduce en un segundo reactor de polimerización y se pone en contacto, en segundas condiciones de polimerización, con al menos un segundo comonómero en el segundo reactor para formar un copolímero de impacto de propileno. El al menos un segundo comonómero puede ser una olefina. Tal como se usa en la presente memoria, un "polímero basado en propileno activo" es un polímero basado en propileno que contiene una cantidad de catalizador activo que es capaz de dar polimerización adicional tras la exposición a una olefina en condiciones de polimerización. El segundo reactor de polimerización puede ser un segundo reactor de polimerización en fase gaseosa.

En una realización, el procedimiento incluye poner en contacto el polímero basado en propileno activo con propileno y etileno en el segundo reactor de polimerización en condiciones de polimerización, y formar una fase discontinua de copolímero de propileno/etileno y formar además un copolímero de impacto de propileno que tiene un flujo de fundido de 40 g/10 min, o 60 g/10 min, o 80 g/10 min a 100 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C.

En una realización, el procedimiento incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un valor de Fc de 5 % en peso, o 10 % en peso, o 20 % en peso, o 25 % en peso, o 30 % en peso, o 35 % en peso, o 40 % en peso, o 45 % en peso, o 50 % en peso, o 55 % en peso. Tal como se usa en la presente memoria, "fraction copolymer" (copolímero de fracción - "Fc") es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico. El valor de Fc se basa en el peso total del copolímero de impacto de propileno.

En una realización, el procedimiento incluye formar un copolímero de impacto de propileno con un valor de Fc de más de 30 % en peso, o de 35 % en peso a 40 % en peso, o 45 % en peso, o 50 % en peso, o 55 % en peso.

En una realización, el procedimiento incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene un valor de Ec de 10 % en peso, o 20 % en peso, o 30 % en peso, o 40 % en peso, o 50 % en peso a 60 % en peso, o 70 % en peso, o 80 % en peso, o 90 % en peso. Tal como se usa en la presente memoria, "ethylene content" (contenido de etileno - "Ec") es el porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno. El valor de Ec se basa en el peso total de la fase discontinua (o elastomérica).

En una realización, el procedimiento incluye formar un copolímero de impacto de propileno que tiene (i) un valor de Fc de 5 % en peso, o 10 % en peso, o 20 % en peso, o 25 % en peso, o 30 % en peso, o 35 % en peso, o 40 % en peso, o 45 % en peso, o 50 % en peso, o 55 % en peso y (ii) un valor de Ec de 10 % en peso, o 20 % en peso, o 30 % en peso, o 40 % en peso, o 50 % en peso a 60 % en peso, o 70 % en peso, o 80 % en peso, o 90 % en peso.

En una realización, el procedimiento incluye formar un copolímero de impacto de propileno (i) que tiene un valor de Fc de más de 30 % en peso, o 35 % en peso a 40 % en peso, o 45 % en peso, o 50 % en peso, o 55 % en peso, el copolímero de impacto de propileno también tiene (ii) una fluidez de una abertura de contenedor mínima para flujo libre a un tiempo de almacenamiento cero de 0,5 pies (ft), o de 1,0 pies a 1,5 pies, o 2,0 pies, o 2,5 pies o 3,0 pies; o (iii) una fluidez de una abertura de contenedor mínima para flujo libre en un tiempo de almacenamiento de 5 minutos de 1 pie, o 2 pies, o 3 pies, o 4 pies, o 5 pies a 6 pies, o 7 pies, o 8 pies, o 9 pies, o 10 pies; (iv) y que tiene también una densidad aparente asentada mayor de 17 libras/pie³ o 18 libras/pie³ o 19 libras/pie³ o de 20 libras/pie³ a 21 libras/pie³ o 22 libras/pie³ o 23 libras/pie³; y (v) cualquier combinación de (i), (ii), (iii) y (iv).

Sin restringirse a ninguna teoría particular, se cree que el precursor de MagTi con el tamaño de partícula D50 establecido (19-30 micrómetros) puede producir una composición de procatalizador con una morfología mejorada. La morfología se mejora en cuanto a una mayor porosidad cuando se compara con composiciones de procatalizador preparadas con un precursor de MagTi con un D50 menor de 18 micrómetros. El procatalizador con porosidad mejorada puede mejorar la fluidez en el copolímero de impacto de propileno. Además, la porosidad mejorada no afecta negativamente a la densidad aparente asentada del copolímero de impacto de propileno formado.

Cualquiera de los procedimientos anteriores puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

El polímero de copolímero de impacto de propileno puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. Además, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será a los Grupos o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso. Con los propósitos de la práctica de las patentes estadounidenses, el contenido de cualquier patente, solicitud de patente o publicación a la que se hace referencia en la presente memoria se incorpora por la presente como referencia en su totalidad (o se incorpora así como referencia la versión estadounidense equivalente de la misma), especialmente con respecto a la descripción de técnicas de síntesis, las definiciones (en la medida en que no resulten contradictorias con cualquier definición proporcionada en la presente memoria) y el conocimiento general en la técnica.

Las cifras numéricas y los intervalos en este caso son aproximados y, por tanto, pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos (p. ej., como “de X a Y”, o “X o más” o “Y o menos”) incluyen todos los valores de e incluyen los valores superior e inferior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, la temperatura, es de 100 a 1000, entonces todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., se enumeran expresamente. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (p. ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de diez (p. ej., de 1 a 5), una unidad se considera normalmente 0,1. Para intervalos que contienen valores explícitos (p. ej., 1 o 2, o de 3 a 5, o 6, o 7) se incluye cualquier subintervalo entre dos valores explícitos cualesquiera (p. ej., de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

El término “alquilo”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical hidrocarbonado acíclico ramificado o no ramificado, saturado o insaturado. Los Ejemplos no limitativos de radicales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. Los alquilos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

El término “arilo”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un sustituyente aromático que puede ser un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están condensados entre sí, unidos covalentemente, o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El/los anillo(s) aromático(s) puede(n) incluir fenilo, naftilo, antracenilo y bifenilo, entre otros. Los arilos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

El término “bulk density (densidad aparente)”, (o “BD”) tal como se usa en la presente memoria, es la densidad del polímero producido. La densidad aparente se determina vertiendo la resina polimérica a través de un embudo de polvo convencional en un cilindro convencional de acero inoxidable y determinando el peso de la resina para el volumen dado del cilindro lleno según la norma ASTM D 1895 B o equivalente.

El término “composición”, tal como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término “que comprende” y derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya se describa o no el mismo en la presente memoria. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término

“o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los elementos enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

El término “polímero basado en etileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

El término “interpolímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por tanto, copolímeros, empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término “polímero basado en olefina” es un polímero que contiene, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de una olefina, por ejemplo etileno o propileno, basado en el peso total del polímero. Los ejemplos no limitativos de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

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

Un “grupo alquilo primario” tiene la estructura $-CH_2R_1$ en donde R_1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido/no sustituido.

El término “polímero basado en propileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende homopolímero de propileno o un porcentaje en peso mayoritario de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

Un “grupo alquilo secundario” tiene la estructura $-CHR_1R_2$ en donde cada uno de R_1 y R_2 es un grupo hidrocarbilo sustituido/no sustituido.

El término “alquilo sustituido”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un alquilo tal como acaba de describirse en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del alquilo se reemplaza por otro grupo tal como un halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo, hidroxilo, amino, fosfido, alcoxilo, amino, tio, nitro, y combinaciones de los mismos. Los alquilos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, trifluorometilo y similares.

Un “grupo alquilo terciario” tiene la estructura $-CR_1R_2R_3$ en donde cada uno de R_1 , R_2 y R_3 es un grupo hidrocarbilo sustituido/no sustituido.

A continuación en la memoria, se describirá la presente invención con más detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Métodos de ensayo

Se mide la Melt flow rate (Velocidad de flujo del fundido - MFR) según el método de prueba ASTM D 1238-01 a 230 °C con un peso de 2,16 kg para polímeros basados en propileno.

Se determina la porción soluble en xileno mediante un método adaptado a partir de la norma ASTM D5492-06. El procedimiento consiste en pesar 2 g de muestra y disolverlo en 200 ml de o-xileno en un matraz de 400 ml con una junta 24/40. Se conecta el matraz a un refrigerante enfriado con agua y se agita el contenido y se calienta a reflujo bajo N_2 y después se mantiene a reflujo durante 30 minutos adicionales. Entonces se enfría la disolución en un baño de agua de temperatura controlada a 25 °C durante un mínimo de 45 minutos para permitir la cristalización de la fracción insoluble en xileno. Una vez que se enfría la disolución y la fracción insoluble precipita de la disolución, se logra la separación de la porción xylene soluble (soluble en xileno - XS) de la porción xylene insoluble (insoluble en xileno - XI) mediante filtración a través de un papel de filtro de 25 micrómetros. Se recogen 100 ml del filtrado en un platillo de aluminio tarado previamente, y se evapora el o-xileno de estos 100 ml de filtrado bajo una corriente de

nitrógeno. Una vez que se evapora el disolvente, se colocan el platillo y el contenido en un horno de vacío a 100 °C durante 30 minutos o hasta que se secan. Entonces se permite que se enfríe el platillo hasta temperatura ambiente y se pesa. La porción soluble en xileno se calcula como $XS (\% \text{ en peso}) = [(m_3 - m_2) * 2 / m_1] * 100$, donde m_1 es el peso original de la muestra usada, m_2 es el peso del platillo de aluminio vacío, y m_3 es el peso del platillo y el residuo.

Se determina el Índice de ensayo en taza mediante un método desarrollado de manera interna para medir la fluidez de polvo del polvo de copolímero de impacto de polipropileno de alto contenido de caucho. Es especialmente útil cuando la resina tiende a adherirse y son difíciles los métodos de ángulo de reposo. El procedimiento del método consiste en llenar una taza de poliestireno (usada normalmente para café) con polvo de resina. A continuación, se invierte la taza sobre una superficie plana durante 10 minutos. Entonces, se retira la taza y luego quien realiza el ensayo observa la forma del polvo y cuánto tarda en deformarse y colapsar desde la forma inicial de la taza. Los resultados del ensayo en taza también se correlacionan con problemas de funcionamiento en una unidad de polimerización en fase gaseosa comercial típica que hace funcionar el procedimiento de Polipropileno UNIPOL®, que está disponible para licencia por W.R. Grace & Co. –Conn y/o sus filiales. La Tabla 2 enumera el Índice de taza y los problemas de funcionamiento típicos.

Tabla 2

Índice de ensayo en taza	Tiempo de retención de la forma del polvo (ensayo durante 10 min)	Consecuencias operativas típicas al Sistema de manipulación de polvo
0	Pierde su forma inmediatamente	No hay problemas
1	1 segundo para perder su forma	No hay problemas
2	15 segundos para perder su forma	No hay problemas
3	1 minuto para perder su forma	No hay problemas
4	Indefinido - requiere cierta agitación para hacer que pierda su forma	Observaciones de adhesividad Cierta acumulación en el alimentador rotatorio
5	Indefinido - requiere una agitación considerable para hacer que pierda su forma	Aumento de la acumulación en el alimentador rotatorio Reducción de las tasas de producción
6	Indefinido - requiere una agitación enérgica para hacer que pierda su forma	Acumulación considerable Potencial para apagar la producción
7	Nunca	No es posible ejecutarlo

Todos los ejemplos implican sistemas de catalizador que se componen de (1) catalizador de Ziegler-Natta soportado, (2) cocatalizador, y (3) donador de electrones externo. Se emplearon los siguientes procatalizadores, catalizadores, cocatalizadores y donadores de electrones externos en los ejemplos,

- El procatalizador es un catalizador de Ziegler-Natta detallado en el Ejemplo 4 de la patente estadounidense n.º 8.788.826 y la patente estadounidense n.º 8.536.372. Se produjeron dos versiones de este catalizador con un tamaño de partícula promedio de 12 micrómetros (Catalizador A) y 27 micrómetros (Catalizador B).

- El cocatalizador es TEAL (Trietilaluminio)

- El donador de electrones externo es un sistema de mixed external electron donor (donador de electrones externo mixto - MEED) de un selectivity control agent (agente de control de selectividad - SCA) y un activity limiting agent (agente de limitación de actividad - ALA). En todos los ejemplos enumerados a continuación, MEED es 20 % de DCPDMS (díciclopentildimetoxisilano) como SCA y 80 % de IPM (miristato de iso-propilo) como ALA.

Se produjo impact copolymer (copolímero de impacto - ICOP) de polipropileno en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Todas las reacciones de polimerización enumeradas en los ejemplos y ejemplos comparativos se llevaron a cabo en un sistema de dos reactores de polipropileno de lecho fluidizado en fase gaseosa UNIPOL® disponibles para licencia por W.R. Grace & Co. –Conn y/o sus filiales, unidos en serie, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 4.882.380, cuyo contenido completo se incorpora como referencia en la presente memoria. Se produce una matriz de homopolímero en el primer reactor y se produce un copolímero de impacto de etileno-propileno en el segundo reactor. Se descarga el producto de impact copolymer (copolímero de impacto - ICOP) del segundo reactor.

Se enumeran las condiciones de funcionamiento detalladas y la información de productos de todos los ejemplos comparativos y ejemplos en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Comparativo		
	1	2	3
	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador B

Tipo de catalizador				
Tamaño de partícula de procatalizador promedio	(micrómetros)	12	27	27
Propiedades de polvo del reactor 1				
Flujo del fundido	(dg/min)	4,8	16,7	5,0
XS- En húmedo	(% en peso)	1,52	1,62	1,40
Et	(% en peso)	0	0	0
Propiedades de polvo del reactor 2				
Flujo del fundido	(dg/min)	1,77	4,42	1,84
Fc	(% en peso)	33,7	30,3	33,0
Ec	(% en peso)	40,7	39,2	39,5
Condiciones del reactor 1				
Temperatura del reactor	(°C)	70	69	68
Tiempo de residencia	(h)	1,0	1,1	1,1
Presión parcial de C3	(kg/cm ²)	28,2	28,1	27,3
Presión parcial de C2	(kg/cm ²)	0,0	0,0	0,0
Razón molar H2/C3		0,02235	0,04274	0,02751
Tipo de alquilo		TEAI	TEAI	TEAI
Donador externo		DCPDMS/IPM	DCPDMS/IPM	DCPDMS/IPM
Razón de alimentación molar TEAI/MEED		3,3	2,2	2,2
Productividad del catalizador	(toneladas de PP/kg de catalizador)	62,8	59,7	58,2
Condiciones del reactor 2				
Temperatura del reactor	(°C)	70	70	70
Tiempo de residencia	(h)	1,4	1,4	1,5
Presión parcial de C3	(kg/cm ²)	9,5	10,0	9,5
Presión parcial de C2	(kg/cm ²)	3,9	4,3	4,3
Razón molar C3/C2		2,5	2,3	2,2
Razón molar H2/C3		0,0352	0,0371	0,0533
Productividad del catalizador total	(toneladas de PP/kg de catalizador)	88,9	84,3	83,7
Índice de ensayo en taza		5	2	3
Comentario operativo		Se formaron fragmentos en el reactor 2. Acumulación en el rotatorio	Sin problemas	Sin problemas

*® indica una marca registrada de W. R. Grace & Co. –Conn

En el Ejemplo comparativo 1, se usa la versión de 12 micrómetros más pequeña del procatalizador para producir polvo de ICOP con un contenido de caucho, Fc, del 33,7 % en peso. Se facilitan las presiones parciales de propileno y etileno y otras condiciones en la Tabla 2. El funcionamiento del reactor fue generalmente suave pero en el Ejemplo comparativo 1 con el alto contenido de caucho de 33,7 % en peso, el ensayo en taza dio un valor de 5 que indica adhesividad del polvo. Además, se encontró que se producían fragmentos y aglomerados durante este ejemplo.

En los Ejemplos 2 y 3, se usa la versión de 27 micrómetros más grande del procatalizador para producir polvo de ICOP con un contenido de caucho, Fc de 30,3 y 33,0, respectivamente. Se facilitan las presiones parciales de propileno y etileno y otras condiciones en la Tabla 2. El funcionamiento del reactor fue generalmente suave y los valores de ensayo en taza fueron menores que los producidos con catalizador de 12 micrómetros. Incluso el Ejemplo 3, que tiene un contenido de caucho similar al Ejemplo comparativo 1, el valor de ensayo en taza era solo de 3 y no se encontraron problemas de funcionamiento ni ninguna indicación de adhesividad de la resina.

Se pretende específicamente que la presente descripción no se limite a las realizaciones e ilustraciones contenidas en la presente memoria, sino que incluya formas modificadas de esas realizaciones, incluidas porciones de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones tal como se encuentran dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización que comprende:

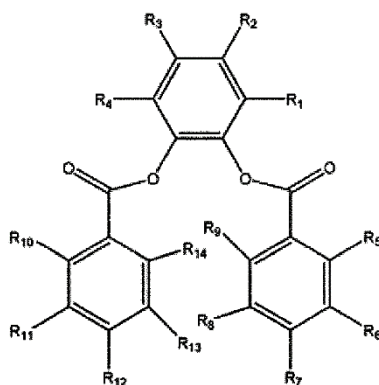
halogenar, en presencia de un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido, partículas de un precursor de procatalizador de MagTi que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros para formar partículas de una composición de procatalizador que tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, en donde D50 es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra está por encima del diámetro de partícula establecido;

poner en contacto en primer lugar, en primeras condiciones de polimerización, propileno y opcionalmente uno o más primeros comonómeros con una composición de catalizador que comprende las partículas de la composición de procatalizador en un primer reactor de polimerización para formar un polímero basado en propileno activo; y

poner en contacto en segundo lugar, en segundas condiciones de polimerización, el polímero basado en propileno activo con al menos un segundo comonómero en un segundo reactor de polimerización para formar un copolímero de impacto de propileno; en donde

(a) el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido tiene la estructura

(I)



en donde R₁-R₁₄ son iguales o diferentes; cada uno de R₁-R₁₄ puede seleccionarse independientemente de un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo, y combinaciones de los mismos, siempre que al menos uno de R₁-R₁₄ no sea hidrógeno; y

(b) el polímero basado en propileno activo tiene una velocidad de flujo del fundido mayor de 100 g/10 min medido según la norma ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en donde el al menos un segundo comonómero es una olefina.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende halogenar las partículas del precursor de procatalizador de MagTi en presencia de dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende formar copolímero de impacto de propileno que tiene un fraction copolymer (copolímero de fracción - Fc) de 10 % en peso a 55 % en peso, en donde el copolímero de impacto de propileno es un copolímero heterofásico caracterizado por una fase continua que es un polímero basado en propileno y una fase elastomérica discontinua dispersa por toda la fase continua, y Fc es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico basado en el peso total del copolímero de impacto de propileno.

5. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende formar copolímero de impacto de propileno que tiene un fraction copolymer (copolímero de fracción - Fc) de 25 % en peso a 55 % en peso, en donde el copolímero de impacto de propileno es un copolímero heterofásico caracterizado por una fase continua que es un polímero basado en propileno y una fase elastomérica discontinua dispersa por toda la fase continua, y Fc es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico basado en el peso total del copolímero de impacto de propileno.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende formar copolímero de impacto de propileno que tiene un fraction copolymer (copolímero de fracción - Fc) de 30 % en peso a 55 % en peso, en donde el copolímero de impacto de propileno es un copolímero heterofásico caracterizado por una fase continua que es un polímero basado en propileno y una fase elastomérica discontinua dispersa por toda la fase continua, y Fc es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico basado en el peso total del copolímero de impacto de propileno.
7. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende formar partículas de copolímero de impacto de propileno que tienen una densidad aparente asentada mayor de 17 libras/pie³.
8. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende poner en contacto el polímero basado en propileno activo con propileno y etileno en el segundo reactor de polimerización en condiciones de polimerización, y formar una fase discontinua de copolímero de propileno/etileno para formar un copolímero de impacto de propileno que tiene una velocidad de flujo del fundido de 40 g/10 min a 100 g/10 min tal como se mide según la norma ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C.
9. Uso de partículas de una composición de procatalizador formada a partir de un precursor de procatalizador de MagTi y un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido que tiene la estructura (I) definida en la reivindicación 1 en un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en donde las partículas de la composición de procatalizador tienen un tamaño de partícula D50 de 19 micrómetros a 30 micrómetros, en donde D50 es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra está por encima del diámetro de partícula establecido.
10. Uso según la reivindicación 9 en donde el precursor de procatalizador de MagTi tiene un tamaño de partícula D50 de 25 micrómetros a 30 micrómetros; y
las partículas de la composición de procatalizador tienen un tamaño de partícula D50 de 25 micrómetros a 30 micrómetros;
en donde D50 es la mediana de diámetro de partícula de tal manera que 50 % del peso de la muestra está por encima del diámetro de partícula establecido.
11. Uso según la reivindicación 9 en donde el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido es dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.