

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 689**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09153581 .5**

96 Fecha de presentación: **25.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2223943**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **POLÍMERO MULTIMODAL DE POLIPROPILENO, COMPOSICIÓN QUE COMPRENDE EL MISMO Y UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR EL MISMO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2011

73 Titular/es:
**BOREALIS AG
WAGRAMERSTRASSE 17-19
1220 VIENNA, AT**

72 Inventor/es:
**Bergstra, Michiel;
Malm, Bo;
Hätönen, Jari;
Eriksson, Erik y
Follestad, Arild**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 370 689 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

Polímero multimodal de polipropileno, composición que comprende el mismo y un procedimiento para producir el mismo

5

Objetivo de la invención

La presente invención da a conocer un copolímero de propileno heterofásico que tiene un equilibrio mejorado entre rigidez y la fracción de polímero soluble en xileno.

10

La presente invención da a conocer además un procedimiento para la producción de copolímeros de propileno que tienen un equilibrio mejorado entre rigidez y la fracción de polímero soluble en xileno.

Sector de la técnica

15

El documento EP-A-1364986 da a conocer polímeros de propileno con mayor rigidez. Los polímeros son homopolímeros o copolímeros heterofásicos de propileno de nucleación tipo β . La rigidez se aumentó mediante la adición de cargas inorgánicas, tales como talco, en una cantidad de, como mínimo, el 10% en peso.

20

El documento EP-A-1724303 da a conocer composiciones de propileno que tienen una gran rigidez. Los ejemplos describen que para los polímeros que tienen una fracción de polímero soluble en xileno del 10 al 13% el módulo de tracción fue de 1400 a 1700 MPa.

25

El documento EP-A-1632529 da a conocer composiciones de polímeros de propileno que tienen un equilibrio de rigidez y resistencia al impacto mejorado. Los ejemplos describen que para una SX (fracción soluble en xileno) del 6 al 7% el módulo de tracción fue de 1930 a 1860 MPa.

30

El documento US-A-2005/0187367 da a conocer polímeros de propileno con una SX baja y rigidez elevada. Se describe que los polímeros contienen un máximo del 2% de polímero soluble en xileno y tienen un índice de fluidez de 0,01 a 10 g/10 min.

35

El documento EP-A-573862 da a conocer homopolímeros y copolímeros de propileno de distribución de pesos moleculares amplia que tienen rigidez mejorada y un índice de fluidez mayor de 2 g/10 min. Los polímeros además pueden ser mezclados con otros polímeros, tales como elastómeros.

40

El documento EP-A-1026184 da a conocer polímeros de propileno que tienen un componente de la matriz con una distribución de pesos moleculares amplia que comprende un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular y un componente elastómero.

45

El documento WO-A-2005/014713 da a conocer artículos realizados de polipropileno que tienen un módulo de tracción elevado y buena resistencia al impacto. Los ejemplos describen una resina que tiene un módulo de tracción de 1811 MPa y una SX del 8,3%.

50

Aunque las publicaciones anteriores dan a conocer polímeros de propileno y composiciones que comprenden polímeros de propileno, existe todavía la necesidad de mejorar aún más la rigidez, a la vez que se mantienen las propiedades de impacto del polímero. Especialmente, sigue existiendo la necesidad de tener una rigidez de los polímeros aún mayor (es decir, un módulo de tracción más elevado) para una cantidad dada de polímero soluble en xileno.

55

Los polímeros de propileno de la presente invención son útiles en una serie de aplicaciones tales como, por ejemplo, en el termoconformado, extrusión de película, extrusión de tubos y diferentes aplicaciones de moldeo, tales como el moldeo por inyección y moldeo por soplado.

Características de la invención

60

Un aspecto de la presente invención es dar a conocer un polímero multimodal de propileno que comprende una matriz de polímero semicristalino y una goma (D) dispersada en dicha matriz, comprendiendo el polímero multimodal del 85 al 99% en peso de unidades derivadas de propileno y del 1 al 15% en peso de unidades derivadas de etileno y/o olefinas alfa C₄ a C₁₀, caracterizado porque el polímero multimodal tiene

65

una fracción soluble en xileno SX a una temperatura de 25°C del 7 al 16% en peso;
un índice de fluidez MFR₂ de 0,05 a 5 g/10 min;
un índice de polidispersidad IP de 3,5 a 30;
una relación entre el módulo de tracción TM y la SX que cumple $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$.

65

Otro aspecto de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para producir el polímero multimodal de propileno, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 - alimentar el catalizador de polimerización a una primera zona de polimerización;
- alimentar el propileno a la primera zona de polimerización;
- mantener la primera zona de polimerización en condiciones para polimerizar propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- descargar continua o intermitentemente de la primera zona de la reacción, una parte de la mezcla de reacción que comprende propileno que no ha reaccionado, polipropileno y catalizador de polimerización;
- 10 - alimentar catalizador de polimerización a una segunda zona de polimerización;
- alimentar propileno e hidrógeno a la segunda zona de polimerización;
- mantener la segunda zona de polimerización en condiciones para polimerizar propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la segunda zona de reacción;
- 15 - alimentar catalizador de polimerización a una tercera zona de polimerización;
- alimentar propileno y, opcionalmente, hidrógeno a la tercera zona de polimerización;
- mantener la tercera zona de polimerización en condiciones para polimerizar propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la tercera zona de reacción;
- 20 - alimentar catalizador de polimerización a una cuarta zona de polimerización;
- alimentar propileno, etileno o comonomero de olefina alfa C₄ a C₁₀ y, opcionalmente, hidrógeno a la cuarta zona de polimerización;
- mantener la cuarta zona de polimerización en condiciones para copolimerizar propileno y el comonomero de olefina alfa en presencia de dicho catalizador a un copolímero de propileno elastomérico;
- 25 - retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la cuarta zona de reacción;
- recuperar el polímero
- mezclar el polímero recuperado con, como mínimo, un aditivo para producir una mezcla de polímero y, como mínimo, un aditivo y
- extruir dicha mezcla en gránulos,

30 en el que dichas primera, segunda, tercera y cuarta zonas de reacción se conectan en cascada para que el polímero de una zona anterior se transfiera a la zona de reacción posterior con el catalizador activo disperso en dicho polímero, y en el que una parte del polímero puede ser retornado de una zona posterior a una zona anterior y en el que dichas primera, segunda, tercera y cuarta zonas de reacción se pueden organizar en cualquier orden y en el que el polímero multimodal de propileno comprende una matriz de polímero semicristalino y una goma (D) dispersas en dicha matriz, comprendiendo el polímero multimodal del 85 al 99% en peso de unidades derivadas de propileno y del 1 al 15% en peso de unidades derivadas de etileno u olefinas alfa C₄ a C₁₀, caracterizado porque el polímero multimodal tiene

40 una fracción soluble en xileno SX a una temperatura de 25°C del 7 al 16% en peso;
 un índice de fluidez MFR₂ de 0,05 a 5 g/10 min;
 un índice de polidispersidad PI de 3,5 a 30;
 una relación entre el módulo de tracción TM y la SX que cumple $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$.

45 En las definiciones anteriores, el MFR₂ se determina según la norma ISO 1133, IP es el índice de polidispersidad que se calcula según la ecuación: $IP = 105 P_a / G_C$, en la que G_C en Pa es el módulo de equilibrio ("cross-over") en el que $G' = G'' = G_C$ tal como se obtiene de los experimentos de reología dinámica y TM es el módulo de tracción determinado según la norma ISO 527-2, tal como se describe más adelante en la memoria descriptiva.

50 Los polímeros según la presente invención tienen un excelente equilibrio entre la resistencia al impacto y rigidez, y especialmente la resistencia al impacto a bajas temperaturas y la rigidez.

El procedimiento según la presente invención ofrece un método económico y flexible para la producción de los polímeros ventajosos tal como los descritos anteriormente.

55 **Descripción de la figura**

La figura 1 es una representación esquemática de un proceso según la presente invención.

60 **Descripción detallada**

Composición de polímero

65 Un polímero de propileno multimodal que comprende una matriz de polímero semicristalino y una goma (D) dispersa en dicha matriz, comprendiendo el polímero multimodal del 85 al 99% en peso de unidades derivadas de propileno y

del 1 al 15% en peso de unidades derivadas de etileno y/o olefinas alfa C₄ a C₁₀, caracterizado porque el polímero multimodal tiene

5 una fracción soluble en xileno SX a una temperatura de 25°C del 7 al 16% en peso;
 un índice de fluidez MFR₂ de 0,05 a 5 g/10 min;
 un índice de polidispersidad IP, dado por la medición de reología dinámica como $IP = 105 P_a/G_C$, en la que G_C es el módulo de equilibrio en el que G' = G'' = G_C de 3,5 a 30;
 una relación entre el módulo de tracción TM y la SX que cumple $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$.

10 Las composiciones de polímero según la presente invención ofrecen una excelente combinación de rigidez por un lado y resistencia al impacto por otro. Pueden utilizarse en numerosas aplicaciones, tales como el moldeo por inyección, extrusión de película, extrusión de tubos y otros.

15 A los efectos de la presente invención, la frase "polímero multimodal" se utiliza para referirse a un polímero que comprende, como mínimo, dos componentes y, preferentemente, como mínimo, tres componentes, en el que cada componente tiene un peso molecular promedio en peso, o un índice de fluidez, o una viscosidad intrínseca, que es sustancialmente diferente al valor correspondiente de cualquier otro componente en el polímero. En la presente memoria descriptiva, se entiende por "sustancialmente diferentes" que los valores difieren, como mínimo, un 25%, preferentemente, como mínimo, un 50%.

20 Tal como se ha indicado anteriormente, el índice de polidispersidad IP es de 3,5 a 30. Preferentemente, el valor de IP está dentro de un intervalo de 5 a 30, más preferentemente de 7 a 25. Especial preferente es que el IP tenga un valor de, como mínimo, 7, por ejemplo, de 7 a 30.

25 Preferentemente, el polímero multimodal de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,1 a 2 g/10 min. Aún más preferentemente, la matriz de polímero multimodal de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,1 a 2 g/10 min.

30 Tal como se ha indicado anteriormente, el polímero tiene una fracción de polímero soluble en xileno SX, a una temperatura de 25°C, del 7% al 16%. Preferentemente, la fracción de polímero soluble en xileno es del 7 al 14% y, más preferentemente, del 8 al 14%, por ejemplo, del 8 al 12%. Tal como se describe más adelante en la memoria, la fracción de polímero soluble en xileno se determina disolviendo el polímero en xileno caliente, enfriando a continuación la solución y midiendo la fracción de polímero insoluble.

35 Preferentemente, el polímero multimodal tiene un módulo de tracción TM y una SX que cumple la relación $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$ si $SX < 10,3$ o $TM \geq 1900$ si $SX \geq 10,3$.

40 Preferentemente, la matriz del polímero multimodal de propileno es un homopolímero de propileno. Esto permite lograr la elevada rigidez del polímero multimodal. Debe entenderse, sin embargo, que debido a que las corrientes de proceso pueden contener otras especies polimerizables, tales como impurezas, el homopolímero puede contener cantidades traza de otras unidades a unidades de propileno. La cantidad de estas otras unidades es inferior al 0,1% molar, preferentemente inferior al 0,05% molar. Es especialmente preferente que el homopolímero sólo contenga unidades de propileno.

45 De forma especialmente preferente, la composición de polímero de la presente invención incluye los siguientes cuatro componentes.

1^{er} componente

50 El primer componente de la composición preferente es un homopolímero de propileno de peso molecular elevado (A). El homopolímero de propileno de peso molecular elevado (A) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ de 0,001 a 0,1 g/10 min. Alternativa o adicionalmente, la viscosidad intrínseca del polímero de alto peso molecular (A) es, preferentemente, como mínimo, 6 dl/g. El homopolímero de propileno de peso molecular elevado (A) está presente preferentemente en la composición en una cantidad del 5 al 50% en peso, en base a la cantidad combinada de los componentes (A), (B) y (C). Más preferentemente, el homopolímero (A) está presente en una
 55 cantidad del 10 al 45%.

2^o componente

60 El segundo componente de la composición preferente es un homopolímero de propileno de bajo peso molecular (B). El homopolímero de propileno de bajo peso molecular (B) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ de 5 a 100 g/10 min. Alternativa o adicionalmente, tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 a 3 dl/g. El homopolímero de bajo peso molecular (B) está presente en la composición, preferentemente, en una cantidad del 30 al 70% en peso, en base a la cantidad combinada de los componentes (A), (B) y (C). Más preferentemente, la cantidad de polímero (B) es del 40 al 65%.

3^{er} componente

El tercer componente de la composición preferente es un homopolímero de propileno de peso molecular medio (C). El homopolímero de propileno de peso molecular medio (C) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ de 0,1 a 5,0 g/10 min. Alternativa o adicionalmente, tiene una viscosidad intrínseca de 3 a 5 dl/g. El homopolímero de peso molecular medio (C) está presente en la composición, preferentemente, en una cantidad del 5 al 35% en peso, en base a la cantidad combinada de los componentes (A), (B) y (C).

4^o componente

El cuarto componente de la composición preferente es un copolímero elastomérico (D) de propileno y, como mínimo, otro comonómero de olefina alta seleccionado de etileno y olefinas alfa C₄ a C₁₀. El copolímero elastomérico (D) tiene preferentemente una viscosidad intrínseca de 2 a 10 dl/g. Además, tiene preferentemente un contenido de unidades derivadas de comonómero o comonómeros diferentes de propileno del 25 al 75% molar, más preferentemente del 30 al 70% molar, en base al número total de unidades en el copolímero (D). Aún preferentemente, el copolímero (D) está presente en la composición en una cantidad del 7 al 16% en peso, en base a la composición total. Más preferentemente, la cantidad de polímero (D) es del 8 al 14% y, aún más preferentemente, del 8 al 12%.

Otros componentes

Además de los componentes poliméricos enumerados anteriormente, la composición de polímero puede contener otros componentes. En particular, puede contener aditivos y cargas conocidas en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores de proceso, pantallas o estabilizantes para rayos UV, agentes de nucleación, etc.

De forma especialmente preferente, la composición contiene un agente de nucleación y, en particular, un agente de nucleación de tipo α . Los agentes de nucleación se utilizan, por ejemplo, para aumentar la rigidez, para mejorar la transparencia o para mejorar el comportamiento de cristalización. Son sustancias químicas que cuando se incorporan en los plásticos forman núcleos para el crecimiento de cristales en el polímero fundido. En el polipropileno, por ejemplo, se obtiene un mayor grado de cristalinidad y una estructura cristalina más uniforme mediante la adición de un agente de nucleación, tal como ácido adípico y benzoico o algunas de sus sales metálicas. Ejemplos de agentes de nucleación adecuados son talco, dibencilideno sorbitol (DBS), nanoarcillas, tales como montmorillonita, benzoato sódico, sal sódica del ácido 4-tert-butilbenzoico, sales sódicas del ácido adípico o ácido difenilacético, succinato sódico, poli(vinilciclohexano) o poli(3-metil-1-buteno). Los agentes de nucleación se utilizan en las cantidades conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo del 0,00001 al 3% en peso, dependiendo del tipo de agente de nucleación.

Proceso de polimerizaciónCatalizador

El componente sólido de metal de transición comprende preferentemente un haluro magnésico y un compuesto de metal de transición. Estos compuestos pueden estar soportados en un soporte en partículas, tal como un óxido inorgánico, tal como sílice o alúmina, o, habitualmente, el haluro magnésico por sí mismo puede formar el soporte sólido. Ejemplos de estos catalizadores se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842 y WO 03/000756. Además, es posible preparar el total del catalizador en una sola etapa, por ejemplo, solidificando el catalizador a partir de una emulsión. Estos catalizadores se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO 03/000757, WO 03/000754 y WO 2004/029112.

Además del haluro magnésico y el compuesto de metal de transición, habitualmente el componente sólido de metal de transición comprende además con un donante de electrones (donante de electrones interno). Son donantes de electrones adecuados, entre otros, los ésteres de ácidos carboxílicos, tales como los ftalatos, citraconatos, y succinatos. Además, pueden ser utilizados compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Ejemplos de compuestos adecuados se describen en los documentos WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4347160, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4530912 y US 4560671.

Un grupo de componentes catalizadores sólidos útiles son los descritos en el documento WO 2004/029112. De este modo, en una realización preferente de la presente invención, el componente catalizador sólido se prepara mediante un proceso que comprende: preparar una solución de complejo de magnesio mediante la reacción de un compuesto de alcoxi magnesio y un donante de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C₆-C₁₀, hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de, como mínimo, un metal del grupo 4 tetravalente a una temperatura superior a 10°C y menor de 60°C para producir una emulsión de una fase dispersa en aceite más densa de TiCl₄/ insoluble en tolueno, que tiene una proporción molar de metal de Grupo 4/Mg de 0,1 a 10 en una fase de aceite dispersa que tiene una proporción molar de metal de Grupo 4/Mg de 10 a 100; agitar la emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizador de la emulsión y/o un agente minimizador de turbulencia,

con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm . Las partículas del catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersa mediante calor. En dicho proceso, se añade un compuesto de alquilo aluminio de fórmula $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$, en el que R es un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10, X es un halógeno y n es 0, 1, 2 ó 3, y se pone en contacto con las gotas de la fase dispersa de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas.

El cocatalizador que se utiliza en combinación con el compuesto de metal de transición, habitualmente comprende un compuesto de alquilo aluminio. Preferentemente, el compuesto de alquilo aluminio es de trialquil aluminio, tal como trimetil aluminio, trietilaluminio, tri isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, puede ser además un haluro de alquilaluminio, tal como el cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. Además, puede ser un alumoxano, tal como metilalumoxano (MAO), tetrakisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Son cocatalizadores preferentes los compuestos de trialquilaluminio. Especialmente cocatalizadores preferentes son trietilaluminio y tri-isobutilaluminio.

Preferentemente, el cocatalizador comprende además un donante externo de electrones. Entre los donantes de electrones conocidos en la técnica adecuados se incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Se dan ejemplos de estos compuestos, entre otros, en los documentos WO 95/32994, US 4.107.414, US 4.186.107, US 4.226.963, US 4.347.160, US 4.382.019, US 4.435.550, US 4.465.782, US 4.472.524, US 4.473.660, US 4.522.930, US 4.530.912, US 4532313, US 4560671 y US 4657882. Se conocen en la técnica donantes de electrones que comprenden compuestos organosilanos, que contienen Si-OCOR, Si-OR, o enlaces Si-NR₂, con el silicio como el átomo central, y R es un alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Estos compuestos se describen en los documentos US 4472524, US 4522930, US 4560671, US 4581342, US 4657882 y EP 45976 y EP 45977.

Donantes externos de electrones preferentes son los donantes de silano, que se utilizan adecuadamente con compuestos de trialquilaluminio. Un donante externo especialmente preferente es dicitlopentildimetoxisilano, que se utiliza convenientemente junto con trietilaluminio o tri-isobutilaluminio. Se ha descubierto que esta combinación es muy eficaz en la producción de la rigidez elevada deseada (tal como se observa por el valor elevado del módulo de tracción) para el polímero de propileno multimodal.

Además, el catalizador puede pretratarse, tal como prepolimerizarse, de modo que contiene hasta 5 gramos de prepolímero por gramo de componente catalizador sólido. De forma especialmente preferente el catalizador contiene de aproximadamente 0,01 gramos hasta aproximadamente 5 gramos, tal como, uno o dos gramos, de poli(vinilciclohexano) por cada gramo de componente catalizador sólido. Esto permite la elaboración de polipropileno nucleado, tal como se describe en los documentos EP 607703, EP 1028984, EP 1028985 y EP 1030878.

El catalizador puede transferirse a la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por tanto, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como suspensión homogénea. Es especialmente preferente utilizar un aceite con una viscosidad 20 a 1500 mPa·s como diluyente, según se describe en el documento WO-A-2006/063771. Además es posible mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y la pasta resultante se alimenta a la zona de polimerización. Además aún, es posible dejar que el catalizador sedimente e introducir partes del lodo de catalizador obtenido de este modo en la zona de polimerización, de una manera que se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP-A-428054.

Prepolimerización

En una realización preferente, la prepolimerización se lleva a cabo de manera continua como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con menor cantidad de otros reactivos y componentes inertes opcionalmente disueltos en el mismo. Preferentemente, la prepolimerización se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado o un reactor de bucle.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 60°C, preferentemente de 10 a 50°C, y más preferentemente de 20 a 45°C.

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

Las condiciones de reacción son bien conocidas en la técnica, tal como las que se describen, entre otros, en el documento GB 1580635.

En la etapa de prepolimerización es posible además alimentar los comonomeros en la etapa de prepolimerización. Ejemplos de comonomeros adecuados son el etileno o olefinas alfa que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

Comonómeros especialmente adecuados son etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o sus mezclas. El comonómero más preferente es el etileno.

5 Preferentemente, la cantidad de prepolímero en el catalizador es, en promedio, de 10 a 1000 g por cada g del componente catalizador sólido, es más preferentemente de 50 a 500 g por g del componente catalizador sólido.

10 Tal como es conocido por los técnicos en la materia, no todas las partículas del catalizador recuperadas de un reactor de prepolimerización continuo agitado contienen la misma cantidad de prepolímero. En su lugar, cada partícula tiene su propia cantidad característica que depende del tiempo de residencia de la partícula en el reactor prepolimerización. Dado que algunas partículas permanecen en el reactor durante un tiempo relativamente largo y algunas durante un tiempo relativamente corto, entonces también la cantidad de prepolímero en las diferentes partículas es diferente y algunas partículas individuales pueden contener una cantidad de prepolímero que se encuentra fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad promedio de prepolímero en el catalizador está preferentemente dentro de los límites especificados anteriormente. La cantidad de prepolímero se conoce en la
15 técnica, entre otros, del documento GB 1.580.635.

20 Preferentemente, todos los componentes del catalizador se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido y el cocatalizador pueden ser alimentados por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y el resto en las etapas posteriores de polimerización. Además, en estos casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización de modo que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en la misma.

25 Es posible añadir además otros componentes a la etapa de prepolimerización. De este modo, el hidrógeno puede ser añadido a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Se puede utilizar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor, tal como se describe en el documento WO-A-00/66640.

Suspensión

30 La polimerización en la primera zona de polimerización puede llevarse a cabo en suspensión. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y disperso dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo líquido. La mezcla se agita para permitir la transferencia de los reactantes de los fluidos dentro de las partículas.

35 Preferente, la polimerización en suspensión es una polimerización denominada en masa. Por "polimerización en masa" se entiende un proceso en el que la polimerización se lleva a cabo en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, tal como es conocido por una persona experta en la técnica, los monómeros utilizados en la producción comercial no son puros, sino que contienen siempre hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta un 5% de propano como una
40 impureza. Dado que el propileno se consume en la reacción y además se recicla a partir de los efluentes de la reacción de nuevo a la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse y, de este modo, el medio de reacción puede contener hasta el 40% en peso de otros compuestos diferentes a los monómeros. Debe entenderse, sin embargo, que un proceso de polimerización de este tipo está aún dentro del sentido de "polimerización en masa", tal como se ha definido anteriormente.

45 Típicamente, la temperatura en la polimerización en suspensión es de 50 a 110°C, preferentemente entre 60 y 100°C, y en particular de 65 a 95°C. La presión es de 1 a 150 bar, preferentemente de 10 a 100 bar. En algunos casos puede ser preferente llevar a cabo la polimerización a una temperatura que es superior a la temperatura crítica de la mezcla de fluidos que constituyen la fase de reacción y a una presión que es mayor que la presión crítica de dicha mezcla de fluidos. Estas condiciones de reacción se refieren a menudo como "condiciones supercríticas". La frase "fluido supercrítico" se utiliza para denotar un fluido o una mezcla de fluidos a una temperatura y una presión superior a la temperatura y presión críticas de dicho fluido o mezcla de fluidos.
50

55 La polimerización en suspensión se puede realizar en cualquier reactor conocido de los que se utilizan para la polimerización en suspensión. Estos reactores son un reactor continuo de tanque agitado y un reactor de bucle. Es especialmente preferente llevar a cabo la polimerización en un reactor de bucle. En estos reactores se hace circular la suspensión a una elevada velocidad a lo largo de un tubo cerrado con una bomba de circulación. Los reactores de bucle son conocidos en la técnica de forma general y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

60 La suspensión se podrá retirar del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferente de retirada intermitente es la utilización de extremidades de sedimentación ("settling legs") en las que se permite que la concentración de sólidos de la suspensión aumente antes de retirar un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de extremidades de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. La retirada continua se da a conocer, entre otros, en los documentos EP-
65

A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y EP-A-1860125. La retirada continua se puede combinar con un método de concentración adecuado, tal como se describe en los documentos EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

5 En la etapa de polimerización en suspensión se pueden introducir además otros componentes, tal como se conoce en la técnica. De este modo, se puede utilizar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. Se pueden introducir además aditivos de proceso en el reactor para facilitar un funcionamiento estable del proceso.

10 Cuando la etapa de polimerización en suspensión es seguida por una etapa de polimerización en fase gas, es preferente realizar la mezcla directamente en la zona de polimerización en fase gas, sin una etapa de vaporización instantánea ("flash") entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

Fase gaseosa

15 Una o más de las zonas de reacción pueden ser zonas de polimerización en fase gaseosa.

Lecho fluidizado

20 En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado una olefina se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. Típicamente, el reactor contiene un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de una rejilla de fluidificación.

25 El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, el o los comonómeros opcionales, controladores de crecimiento de la cadena o agentes de transferencia de cadena opcionales, tales como el hidrógeno, y gas inerte opcional. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuye uniformemente sobre la superficie de la sección transversal de la cámara de entrada, la tubería de entrada puede estar equipada con un elemento de división de flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, por los documentos US-A-4933149 y EP-A-684871.

35 De la cámara de entrada se hace pasar el flujo de gas hacia arriba a través de una rejilla de fluidización dentro del lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través de la sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización se puede disponer para establecer una corriente de gas de barrido a lo largo de las paredes del reactor, según se describe en el documento WO-A-2005/087361. Se dan a conocer otros tipos de rejillas de fluidización, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Se da un resumen general en Geldart y Bayens: "El diseño de los distribuidores para gas y lechos fluidizados", ("The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds") Powder Technology, vol. 42, 1985.

40 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, de lo contrario no se produciría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser menor que la velocidad de inicio de transporte neumático, de lo contrario todo el lecho se arrastra con el gas de fluidización. La velocidad mínima de fluidización y la velocidad de inicio de transporte neumático se pueden calcular cuando las características de las partículas se conocen mediante la utilización de la práctica común de ingeniería. Se da un resumen general, entre otros, en Geldart: Tecnología de gas de fluidización ("Gas Fluidization Technology"), J. Wiley & Sons, 1986.

50 Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia de un catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas se calienta por el calor de reacción.

55 El gas de fluidización que no ha reaccionado se elimina desde la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura que es menor que la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura a la que una parte de éste condense. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción éstas se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se dan a conocer variaciones de la misma, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. Además es posible añadir agentes de condensación en el flujo de gas de reciclaje, según se describe en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano que condensan, como mínimo, parcialmente en el refrigerador.

65 A continuación, el gas se comprime y se recircula en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la retirada del producto. Es conocido de forma general cómo analizar la composición del gas de

fluidización e introducir los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

5 El catalizador puede introducirse en el reactor de varias maneras, ya sea de forma continua o intermitente. Entre otros, los documentos WO-A-01/05845 y EP-A-499759 dan a conocer dichos métodos. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de una cascada de reactores generalmente el catalizador se dispersa en las partículas de polímero de la etapa de polimerización anterior. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor de fase gaseosa, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente, si el reactor anterior es un reactor en suspensión es ventajoso alimentar la suspensión directamente en el lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa, tal como se describe en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

15 El producto polimérico puede ser retirado del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. Además, pueden utilizarse combinaciones de estos métodos. La retirada continua se da a conocer, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. La retirada intermitente se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

20 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de desacoplamiento ("disengagement"). En dicha zona el diámetro del reactor se incrementa para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se han arrastrado del lecho con el gas de fluidización vuelvan al lecho.

25 El nivel del lecho puede ser observado por las diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede registrar la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una determinada altura del lecho en toda la longitud del reactor y el nivel del lecho se puede calcular en base a los valores de diferencia de presión. Este cálculo genera un nivel promediado en el tiempo. Además, es posible utilizar sensores ultrasónicos o sensores radioactivos. Con estos métodos se puede obtener niveles instantáneos, que por supuesto se pueden promediar en el tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

30 Además, se puede introducir uno o varios agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa, si es necesario. Los agentes antiestáticos y los métodos para su utilización se describen, entre otros, en los documentos US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Habitualmente son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

35 El reactor puede incluir además un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla en el lecho fluidizado. Se da un ejemplo de diseño de agitador adecuado en el documento EP-A-707513.

Lecho fluidizado rápido

40 La polimerización puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fluidizado rápido. En un reactor de este tipo la velocidad del gas de fluidización excede la velocidad de inicio de transporte neumático. Entonces, todo el lecho se transporta por el gas de fluidización. El gas transporta las partículas de polímero a un dispositivo de separación, tal como un ciclón, en el que el gas se separa de las partículas de polímero.

45 El polímero se transfiere a una zona de reacción posterior, tal como a un reactor de lecho de sedimentación o de lecho fluidizado u otro de lecho fluidizado rápido. El gas, por otro lado, se comprime, se enfría y se recicla a la parte inferior del reactor de lecho fluidizado rápido. En una realización de este tipo, el polímero se transfiere desde el elevador (que funciona en modo de fluidizado rápido) en el bajante (que funciona como el lecho de sedimentación, tal como se explica más adelante) y el gas de fluidización se dirige a continuación a compresión y enfriamiento, tal como se ha descrito anteriormente. La combinación del lecho fluidizado rápido y el lecho de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos WO-A-97/04015, WO-A-2006/022736 y WO-A-2006/120187.

Lecho de sedimentación

55 La polimerización también puede llevarse a cabo en un lecho de sedimentación. En el lecho de sedimentación el polímero fluye hacia abajo en forma de flujo de pistón en un entorno que contiene componentes reactivos en fase gaseosa. El polvo de polímero se introduce en el lecho por la parte superior desde donde fluye hacia abajo debido a la gravedad.

60 Los reactivos, tales como el hidrógeno, los monómeros y comonómeros, se pueden introducir en cualquier punto del reactor. Sin embargo, cuando el gas fluye hacia arriba, su velocidad no debe exceder la velocidad de fluidización mínima, de lo contrario no se obtendría flujo descendente de polvo. Además, es preferente contar con una reserva de gas en la parte superior del reactor de modo que se elimine en la medida de lo posible el gas de reacción contenido en el polvo de polímero de las zonas de polimerización anteriores.

65 La temperatura del lecho de sedimentación se puede controlar mediante el ajuste de la temperatura y la relación entre el reactivo y/o los gases inertes introducidos en la zona del lecho de sedimentación.

La zona de polimerización del lecho de sedimentación se combina preferentemente con una zona de polimerización de lecho fluidizado o zona de reacción de lecho fluidizado rápido. De este modo, el polímero se introduce en la parte superior de la zona del lecho de sedimentación desde una zona de lecho fluidizado o una zona de lecho fluidizado rápido. El polímero se retira de la parte inferior de la zona de polimerización de lecho de sedimentación y se recicla en la zona de polimerización de lecho fluidizado o zona de polimerización de lecho fluidizado rápido.

La polimerización en lecho de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos EP-A-1633466, EP-A-1484343 y WO-A-97/04015.

Proceso combinado

Cada componente de polímero (A), (B), (C) y (D) se produce en una zona de reacción por separado, en lo sucesivo referidas como la primera, segunda, tercera y cuarta zona de reacción, respectivamente. Cada zona de reacción puede ser cualquier tipo de reactor o zona, tal como se ha descrito anteriormente. De este modo, es posible producir cada componente en un reactor en suspensión por separado o en un reactor de fase gaseosa separado. Sin embargo, es posible utilizar además dos reactores de fase gaseosa con zonas separadas, por ejemplo, dos reactores de lecho fluidizado en combinación con dos reactores de lecho de sedimentación. Esto se ejemplifica en la figura 1. Por ejemplo, el componente (A) se puede producir en la primera zona de reacción (1) en una zona de polimerización en suspensión. El catalizador y los reactivos se introducen en la primera zona de la reacción (1) a través de la línea de alimentación (11). El producto, el polvo de polímero junto con la fase líquida, se retiran de la zona de reacción (1) mediante la utilización de la línea de extracción de productos (12) y se dirigen a la segunda zona reacción (2) posterior en la que el componente (B) se produce en una zona de polimerización de lecho fluidizado. Se introducen reactivos adicionales en la segunda zona de reacción (2) a través de la línea de alimentación (21). El polímero, que contiene el catalizador activo y algo de gas que le acompaña, se retira de la segunda zona de reacción (2) a través de la línea (13) que está conectada a la tercera zona de reacción (3) en una zona de polimerización de lecho de sedimentación en la que se produce el componente (C). Se introducen reactivos adicionales en la tercera zona de reacción a través de la línea de alimentación (31). El polímero de la tercera zona de reacción (3), junto con algo de gas del reactor se extrae utilizando la línea (14). Parte del polímero retirado a través de la línea (14) se dirige a través de la línea (15) de nuevo a la segunda zona de reacción (2) mientras que otra parte se toma a través de la línea (16) a la cuarta zona de reacción (4), en la que se produce el componente (D) en una zona de polimerización de lecho fluidizado. Se introducen reactivos adicionales en la cuarta zona de reacción (4) a través de la línea (41). El producto se retira de la cuarta zona de reacción (4) a través de la línea (17) y se lleva a etapas de tratamiento posteriores. Aunque la figura sólo muestra las líneas de transferencia entre los reactores, el experto entiende que en cualquier caso la etapa de transferencia del producto de una zona de reacción anterior a la zona de reacción posterior puede incluir etapas de separación en las que, por ejemplo, una parte o la totalidad de la fase fluida que comprende propileno y, finalmente, hidrógeno se elimina de la corriente de polímero que se dirige a la zona de reacción posterior.

En una realización preferente de la presente invención, el componente catalizador sólido, el alquilaluminio y el silano donante de electrones se introducen en un reactor de prepolimerización de funcionamiento continuo, junto con propileno e hidrógeno. Preferentemente, el componente catalizador sólido se ha prepolimerizado en una etapa de prepolimerización anterior de modo que contiene de 0,01 a 5 gramos de poli(vinilciclohexano) por gramo de componente catalizador sólido. Preferentemente aún, el hidrógeno en el reactor de prepolimerización se alimenta de manera oscilante, tal como cerrando la alimentación de hidrógeno totalmente por un periodo de 10 a 30 minutos y, a continuación, mantenimiento un flujo deseado por un periodo de 5 a 10 minutos.

Como se ha descrito anteriormente, el hidrógeno se introduce preferentemente en el reactor prepolimerización de manera oscilante. De este modo, la cantidad de hidrógeno en la corriente de alimentación al reactor de prepolimerización varía en función del tiempo y, como consecuencia de ello, se hace variar periódicamente además la concentración de hidrógeno en el reactor. Sin embargo, la variación periódica en la corriente de alimentación puede ser diferente a la del reactor, dado que el sistema químico puede necesitar algo de tiempo para reaccionar a la entrada modificada. A modo de ejemplo, la cantidad de hidrógeno alimentada al reactor puede variar en forma de una función rectangular (es decir, encendiendo/apagando periódicamente la alimentación de hidrógeno), mientras que la concentración de hidrógeno en el reactor puede variar en la forma de una función sinusoidal. Un método preferente es el de cerrar la fuente de hidrógeno por completo por un período de tiempo determinado, por ejemplo de 5 a 20 minutos, preferentemente de 10 a 20 minutos. A continuación, por otro período de 1 a 15 minutos, preferentemente de 5 a 10 minutos, se mantiene la alimentación de hidrógeno en un valor tal que se obtiene una alimentación de hidrógeno promedio deseada. Este tipo de operación de un reactor en suspensión se describe en la solicitud de patente europea N° 08166131.6.

Por ejemplo, el proceso está caracterizado porque la alimentación de hidrógeno de, como mínimo, una zona de reacción oscila de manera que la alimentación de hidrógeno se mantiene en un valor máximo F_{\max} durante un período de tiempo t_1 y en un valor mínimo F_{\min} durante un período de tiempo t_2 , en el que la diferencia $F_{\max} - F_{\min} \geq 0,5 \cdot F_{\text{prom}}$, en la que F_{prom} es la alimentación promedio de hidrógeno a dicha zona de reacción, y $2 \cdot \tau \geq t_1 + t_2 \geq 0,05 \cdot \tau$, en la que τ es el tiempo medio de residencia del polímero en dicha zona de reacción. De forma especialmente preferentemente el valor mínimo $F_{\min} = 0$.

La primera zona de reacción produce el componente (A) homopolímero de propileno de peso molecular elevado. En la primera zona de reacción de propileno se introduce junto con el catalizador que viene de una zona de reacción anterior, que puede ser además una zona de prepolimerización. Se puede introducir hidrógeno nuevo en la primera zona de reacción, bien de forma oscilante o bien a una velocidad de alimentación constante, de modo que se obtiene el índice de fluidez o IF deseado del componente polimérico (A). Sin embargo, es posible además no introducir hidrógeno nuevo en la zona de reacción. Entonces, el hidrógeno necesario para controlar el índice de fluidez del componente polimérico (A) es transportado desde la zona de reacción anterior. La primera zona de reacción puede ser una zona de polimerización en suspensión o una zona de polimerización en fase gaseosa.

La segunda zona de reacción produce el componente (B) homopolímero de propileno de bajo peso molecular. En la segunda zona de reacción se introducen propileno y el hidrógeno. El catalizador entra en la segunda zona de reacción desde una zona de reacción anterior, que además puede ser una zona de prepolimerización. La segunda zona de reacción puede ser una zona de polimerización en suspensión o una zona de polimerización en fase gaseosa y, preferentemente, es una zona de polimerización en fase gaseosa.

La tercera zona de reacción produce el componente (C) homopolímero de propileno de peso molecular medio. En la tercera zona de reacción se introducen propileno e hidrógeno. El catalizador viene de una zona de reacción anterior, que además puede ser una zona de prepolimerización. La tercera zona de reacción puede ser una zona de polimerización en suspensión o una zona de polimerización en fase gaseosa y, preferentemente, es una zona de polimerización en fase gaseosa.

La cuarta zona de reacción produce el componente (D) copolímero elastomérico. El catalizador entra en la cuarta zona de reacción desde una zona de reacción anterior. El propileno, el comonomero de olefina alfa que es preferentemente etileno, 1-buteno o 1-hexeno o sus mezclas, más preferentemente etileno e hidrógeno se introducen en la cuarta zona de reacción en cantidades tales que el copolímero tiene la IV y el contenido de comonomero deseados. La cuarta zona de reacción es preferentemente una zona de polimerización de fase gaseosa.

Según una realización preferente, la suspensión de la zona de prepolimerización se dirige a la primera zona de la reacción que es una zona de polimerización en suspensión, de forma preferente un reactor de bucle. La suspensión de la primera zona de reacción se conduce directamente, sin una etapa "vaporización instantánea ("flash")", a la segunda zona de reacción que puede ser una zona de polimerización de lecho fluidizado o una zona de polimerización de lecho fluidizado rápido. Desde la segunda zona de reacción el polímero (opcionalmente con un poco de gas acompañante) se transfiere a la tercera zona de reacción, que es una zona de polimerización del lecho de sedimentación. Desde la tercera zona de reacción una parte del polímero se redirige a la segunda zona de reacción, mientras que una parte del polímero se transfiere a la cuarta zona de reacción, que es una zona de polimerización de lecho fluidizado. Desde la cuarta zona de reacción del polímero se recupera y se envía a su procesamiento posterior.

Según otra realización preferente, la suspensión de la zona de prepolimerización se dirige a una segunda zona de reacción que puede ser bien una zona de reacción de lecho fluidizado o una zona de reacción de lecho fluidizado rápido. Desde la segunda zona de reacción el polímero se dirige a la primera zona de la reacción, que es una zona de polimerización de lecho de sedimentación. Una parte del polímero de la primera zona de reacción se redirige a la segunda zona de polimerización, mientras que una parte se transfiere a la tercera zona de reacción, que es una zona de polimerización de lecho fluidizado. El polímero se transfiere desde la tercera zona de reacción a una cuarta zona de reacción, que es otra zona de polimerización de lecho fluidizado. De la cuarta zona de reacción el polímero se recupera y se envía para a su procesamiento posterior.

De forma especialmente preferente las zonas de polimerización de lecho fluidizado o zonas de polimerización de lecho fluidizado rápido mencionadas anteriormente son zonas de polimerización de lecho fluidizado.

Según una realización más preferente, la suspensión de la zona de prepolimerización se dirige a la primera zona de reacción que se lleva a cabo en un reactor de bucle en suspensión. El suspensión de la primera zona de reacción se conduce directamente, sin una etapa de vaporización, a la segunda zona de reacción, que es una zona de polimerización de lecho fluidizado. Desde la segunda zona de reacción el polímero (opcionalmente con un poco de gas acompañante) se transfiere a la tercera zona de reacción, que es otra zona de polimerización de lecho fluidizado. Desde la tercera zona de reacción el polímero se transfiere a la cuarta zona de reacción, que sigue siendo aún una zona de polimerización de lecho fluidizado. Desde la cuarta zona de reacción del polímero se recupera y se envía a su procesamiento posterior.

En cualquier realización es posible alimentar los componentes catalizadores adicionales en cualquiera de las zonas de reacción. Sin embargo, se prefiere que el componente catalizador sólido se introduzca solo en la zona de prepolimerización y que no se añada ningún componente catalizador sólido nuevo en cualquier zona de reacción. De este modo, el componente catalizador sólido que entra en la zona de reacción proviene solamente de la zona o zonas de reacción anteriores. Sin embargo, pueden ser introducidos el cocatalizador y/o el donante de electrones

adicionales en las etapas de reacción si es necesario. Esto se puede hacer, por ejemplo, para aumentar la actividad del catalizador o influir en la isotacticidad del polímero.

5 Cualquier realización descrita anteriormente puede contener disposiciones para eliminar, como mínimo, una parte del gas de reacción que acompaña al polímero antes de que el polímero se introduzca en una zona de reacción posterior. Se puede utilizar cualquier disposición adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, es posible limpiar la corriente de polímero transferido de una zona de polimerización de lecho fluidizado a una zona de polimerización de lecho de sedimentación con la corriente de gas presente en la zona de reacción del lecho de sedimentación para eliminar los gases presentes en la zona de polimerización de lecho fluidizado. Esto puede permitir un control más independiente de las zonas de reacción.

Extrusión

15 Habitualmente, el polímero se extruye y se granula. La extrusión puede llevarse a cabo de la manera conocida generalmente en la técnica, preferentemente en una extrusora de doble husillo. Un ejemplo de extrusora de doble husillo adecuada es una extrusora de doble husillo corrotaria. Ésta es fabricada, entre otros, por Coperion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es una extrusora de doble husillo contrarrotatoria.

20 Las extrusoras suelen incluir una sección de fusión en la que se funde el polímero y una sección de mezcla, en la que el polímero fundido se homogeneiza. La fusión y la homogeneización se logran mediante la introducción de la energía en el polímero. Cuanta más energía se introduce en el polímero se logra un mejor efecto de homogeneización. Sin embargo, la incorporación de energía muy elevada provoca que el polímero se degrade y se deterioren las propiedades mecánicas. El nivel adecuado de consumo de energía específica (CEE) es de, aproximadamente, 100 a, aproximadamente, 450 kWh/ton polímero, preferentemente de 200 a 350 kWh/ton.

25 El tiempo medio típico de residencia del polímero en la extrusora es de, aproximadamente, 30 segundos a, aproximadamente, 10 minutos. Esta cifra depende en cierta medida del tipo de extrusora. Sin embargo, para la mayoría de los tipos de extrusoras valores de 30 segundos a 5 minutos, tal como de 40 segundos a aproximadamente un minuto y medio, dan como resultado una buena combinación entre la homogeneidad y las propiedades mecánicas de los polímeros.

Los métodos adecuados de extrusión se han dado a conocer, entre otros, en los documentos EP-A-1600276, WO 00/01473 y WO-A-03/076498.

35 Antes de la extrusión se mezclan con el polímero los aditivos deseados. Ejemplos de estos aditivos son, entre otros, antioxidantes, estabilizadores de proceso, estabilizadores de UV, pigmentos, cargas, aditivos antiestáticos, agentes antibloqueo, agentes de nucleación y absorbentes de ácidos.

40 Los antioxidantes y estabilizadores adecuados son, por ejemplo, alfa-tocoferol, tetraquis [metileno-3-(3',5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, tris-(2,3-di-tert-butilfenil)fosfita, octadecil-3-3'(3'5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil)propionato, dilauriltiodipropionato, disteariltiodipropionato, tris-(nonilfenil)fosfato, diestearil-pentaeritrol difosfito y tetraquis(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-bifenileno-difosfonito.

45 Algunos fenoles impedidos se venden bajo los nombres comerciales de Irganox 1076 e Irganox 1010. Están disponibles comercialmente además mezclas de antioxidantes y estabilizadores de proceso, tales como Irganox B215 e Irganox B225 comercializados por Ciba-Geigy.

50 Absorbentes de ácidos adecuados son, por ejemplo, estearatos de metales, tales como estearato cálcico y estearato de zinc. Se utilizan en cantidades generalmente conocidas en la técnica, habitualmente de 300 ppm a 5.000 ppm y preferentemente 300 a 1000 ppm.

De forma especialmente preferente, la composición contiene un agente de nucleación tal como se ha discutido anteriormente en el texto.

55 EJEMPLOS

Índice de Fusión, índice de fluidez (MI, MFR)

Índice de fusión (IF) o índice de fluidez (MFR)

60 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad del polímero fundido. El MFR se determina para el PP a 230°C. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez se suele indicar como un subíndice, por ejemplo el MFR₂ se mide bajo una carga de 2,16 Kg, y el MFR₁₀ se mide bajo una carga de 10 Kg.

65 A los efectos de la presente invención, el índice de fluidez de un componente de la mezcla que no se puede medir directamente (IF_s) puede ser calculado a partir del índice de fluidez de la mezcla (IF_m) y el índice de fluidez de los

otros componentes (IF_f) utilizando la siguiente fórmula (en la que todos los índices de fusión se determina bajo la misma carga y a la misma temperatura):

$$IF_m^{-0,0965} = w_f \cdot IF_f^{-0,0965} + w_s \cdot IF_s^{-0,0965}$$

5 en la que w_f y w_s se son las fracciones en peso de los componentes que tienen un índice de fluidez de IF_s e IF_m , respectivamente.

10 Por otra parte, si no fue posible medir el índice de fluidez MFR_2 porque el valor fue demasiado bajo, a efectos de la presente invención el MFR_2 se puede calcular a partir del MFR_{10} tal como $MFR_2 = MFR_{10}/16$.

Índice de polidispersidad (IP)

15 El índice de polidispersidad IP se calcula según la siguiente ecuación:

$$PI = 105 Pa/G_c$$

en la que G_c en Pa es el módulo de equilibrio ("cross-over") en el que $G' = G'' = G_c$.

20 Las medidas de reología se han realizado según la norma ISO 6721-1 e ISO 6721-10. Las mediciones se realizaron a 200°C. G' y G'' indican el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente. Las mediciones se realizaron en un reómetro Physica MCR 300 con una fijación placa a placa, placa de 25 mm de diámetro y una distancia entre placas de 1,8 mm.

25 La viscosidad compleja y el módulo complejo se obtienen como una función de la frecuencia. En la presente solicitud el módulo complejo se indica como un subíndice. De este modo, η_5 indica la viscosidad a un valor de módulo complejo G^* de 5 KPa. El valor de SHI es una proporción de dos viscosidades determinadas a diferentes módulos complejos, $SHI_{5/50} = \eta_5/\eta_{50}$, en la que η_{50} indica la viscosidad compleja a un módulo complejo de 50 KPa.

30 Resistencia al impacto Charpy

La resistencia al impacto Charpy con muesca se determinó según la norma ISO 179-1:2000 de acuerdo a las condiciones 1eA sobre muestras con muescas en V a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y a -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)).

35 Las muestras de ensayo se prepararon por moldeo por inyección tal como se describe en la norma ISO 1873-2 (80 x 10 x 4mm).

Resistencia a la tracción

40 Las propiedades de resistencia a la tracción se determinan según la norma ISO 527-2. Se utilizaron muestras moldeadas por inyección de tipo 1 B con unas dimensiones de 170 (longitud total)*10*4 mm, en la que las muestras se moldearon según la norma ISO 1873-2.

45 Alargamiento de rotura:

El alargamiento de rotura (en %) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a una temperatura de 23°C con una velocidad de elongación de 50 mm/min.

50 Tensión de Rotura:

La tensión de rotura (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a 23°C de temperatura con una velocidad de elongación de 50 mm/min.

55 Módulo de tracción

El módulo de Tracción (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a 23°C de temperatura con una velocidad de elongación de 1 mm/min.

60 Rotura por tracción:

La rotura por tracción se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a 23°C de temperatura con una velocidad de elongación de 50 mm/min.

El contenido de comonomero de PP (FTIR)

El contenido de etileno en el polímero de propileno se midió mediante la espectroscopia de infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se preparó una película delgada de muestra (espesor de aproximadamente 250 μm) por prensado en caliente. El área del pico de absorción $-\text{CH}_2-$ ($800 - 650 \text{ cm}^{-1}$) se midió con espectrómetro de Perkin Elmer FTIR 1600 -. El método se calibró con los datos de contenido de etileno medidos por RMN de ^{13}C .

Solubilidad en XilenoDeterminación de la fracción soluble en xileno (SX):

Se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se deja reposar durante 30 minutos a 25°C . La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer matraz de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta peso constante.

$\% \text{ de SX} = (100 \cdot m \cdot V_0)/(m_0 \cdot V)$; m_0 = cantidad inicial de polímero (g), m = peso de residuo (g), V_0 = volumen inicial (ml), V = volumen de la muestra analizada (ml).

Determinación de la fracción de goma amorfa de los solubles en xileno (AM):

La solución del segundo matraz de 100 ml del análisis de solubles en xileno se trata con 200 ml de acetona con agitación vigorosa. El precipitado se filtra y se seca en un horno al vacío a 90°C .

$\% \text{ de AM} = (100 \times m_2 \times v_0)/(m_0 \times v_1)$, en la que

m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_1 = peso del precipitado (g)

V_0 = volumen inicial (ml)

V_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

Viscosidad intrínseca (VI)

La viscosidad intrínseca se mide según la norma DIN ISO 1628-1 (octubre 1999) en tetralina a 135°C .

Ejemplo de preparación del catalizadorPreparación del componente sólido

En primer lugar, se suspendieron 0,1 moles de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de TiCl_4 frío al mismo tiempo manteniendo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente hasta 20°C . A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición de los ftalatos, la temperatura se elevó a 135°C durante 90 minutos y la mezcla se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de TiCl_4 y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C . A continuación, el componente catalizador sólido se filtró y se secó.

Prepolimerización con vinilciclohexano

El componente catalizador sólido se suspendió en aceite Drakeol 35, suministrado por Penreco, para producir una suspensión de catalizador que contiene un 22,6% en peso de sólidos.

Se añadieron trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) a la suspensión por lo que la relación molar Al/Ti fue de 1,4 mol/mol y la proporción molar de trietilaluminio a DCPDMS fue de 7 mol/mol. A continuación, se añadió vinilciclohexano (VCH) a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso de vinilciclohexano a componente catalizador sólido fue de 1/1. La mezcla se agitó y se dejó reaccionar hasta que el contenido de la vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fue de 1000 ppm, aproximadamente. El catalizador prepolimerizado de este modo se filtró y se mezcló con Drakeol 35 nuevo para alcanzar una concentración de catalizador del 22% en peso, calculado como componente sólido de metal de transición en aceite.

Ejemplo 1

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado con un volumen de 45 dm^3 como lleno de líquido a una temperatura de 50°C y una presión de 53 bar. Se alimentó propileno en el reactor, de modo que el tiempo medio de residencia en el reactor fue de 0,29 horas junto con 0,05 g/h de hidrógeno y 2,2 g/h de un catalizador de polimerización prepolimerizado con VCH, preparado según el ejemplo de preparación del catalizador anterior con trietil aluminio

(TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donante externo, de modo que la proporción molar de TEA/Ti fue de 380 y TEA/DCPDMS fue de 4. El hidrógeno se alimenta periódicamente en un período total de 20 minutos. Durante 15 minutos, la alimentación de hidrógeno se cerró de manera que la alimentación fue de 0, y durante 5 minutos la velocidad de alimentación se mantuvo en un nivel de 0,2 g/h. Este ciclo se repitió durante la duración de la operación. La suspensión de este reactor de prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle con un volumen de 150 dm³, junto con 194 Kg/h de propileno. No se añadió hidrógeno nuevo, salvo todo el hidrógeno que llegó a través del reactor de prepolimerización. El reactor de bucle funcionó a una temperatura de 85°C y una presión de 53 bar. La velocidad de producción de homopolímero de propileno fue de 14 Kg/h y el índice de fluidez MFR₁₀ fue de 0,42 g/10 min.

La suspensión de polímero del reactor de bucle se condujo directamente a un primer reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 95°C y una presión de 27 bar. Se alimentaron en el reactor propileno adicional e hidrógeno, así como nitrógeno como gas inerte, por lo que el contenido de propileno fue del 73% en moles y la proporción de hidrógeno a propileno fue de 186 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 22 Kg/h, y el polímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1,25 g/10 min.

La mezcla de reacción del primer reactor de fase gaseosa se introdujo en un segundo reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 85°C y una presión de 30 bar, junto con propileno y nitrógeno adicionales. El contenido de propileno fue del 42% molar y la proporción de hidrógeno a propileno fue de 0,75 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 4 Kg/h, y el polímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1,18 g/10 min.

La mezcla de reacción del segundo reactor de fase gaseosa se introdujo en un tercer reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 85°C y una presión de 30 bar, en el que se introdujeron adicionalmente propileno, hidrógeno y etileno como comonomero por lo que el contenido de propileno fue del 51% molar, la proporción de hidrógeno a etileno fue de 18 mol/kmol y la proporción molar de etileno a propileno fue de 550 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 4 Kg/h, y el polímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 0,93 g/10 min y un contenido de etileno del 4,5% en peso.

El polímero retirado del reactor se mezcló con una cantidad efectiva de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato de calcio. Además, se añadieron de 9.000 ppm de talco a la composición, en base al peso de polímero. La mezcla de polímero y aditivos se extruyó a continuación en gránulos mediante la utilización de una extrusora de ZSK70 (producto de Coperion).

Los datos de las condiciones de los reactores se muestran en la tabla 1. Los datos de los gránulos de polímero se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió excepto que las condiciones se modificaron, tal como se describe en la tabla 1 y la alimentación máxima de hidrógeno se ajustó de manera que la alimentación media de hidrógeno en el reactor de prepolimerización fue de 0,06 g/h. Las propiedades del polímero se muestran en la tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con la excepción de que la alimentación de hidrógeno en el reactor de prepolimerización se llevó a cabo a un valor constante de 0,06 g/h, la temperatura en el reactor de prepolimerización fue de 40°C, las condiciones se modificaron tal como se describen en la tabla 1 y la temperatura en el tercer reactor de fase gaseosa fue de 83°C. Las propiedades del polímero se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado con un volumen de 45 dm³ como lleno de líquido a una temperatura de 40°C y una presión de 53 bar. Se alimentó propileno en el reactor de modo que el tiempo medio de residencia en el reactor fue de 0,39 horas junto con 0,5 g/h de hidrógeno y 5,2 g/h de un catalizador de polimerización prepolimerizado con VCH, preparado según el ejemplo de preparación del catalizador anterior con trietilaluminio como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donante externo, de modo que la proporción molar de TEA/Ti fue de 122 y TEA/DCPDMS fue de 5. La suspensión de este reactor de prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle con un volumen de 150 dm³, junto con 145 Kg/h de propileno y 0,5 g/h de hidrógeno. El reactor de bucle se operó a una temperatura de 85°C y una presión de 53 bar. La velocidad de producción de homopolímero de propileno fue de 33 Kg/h y el índice de fluidez MFR₁₀ fue de 0,8 g/10 min.

La suspensión de polímero del reactor de bucle se condujo directamente a un primer reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 85°C y una presión de 25 bar. Se alimentaron en el reactor propileno adicional e hidrógeno, así como nitrógeno como gas inerte. La velocidad de producción en el reactor fue de 29 Kg/h, y el polímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 0,3 g/10 min.

5 La mezcla de reacción del primer reactor de fase gaseosa se introdujo en un segundo reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 70°C y una presión de 20 bar, en el que se introdujeron adicionalmente propileno, hidrógeno y etileno como comonomero por lo que la proporción molar de etileno a propileno fue de 550 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 10 Kg/h, y el polímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 0,25 g/10 min y un contenido de etileno del 5,0% en peso.

10 El polímero retirado del reactor se mezcló con una cantidad efectiva de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato de calcio. Además, se añadieron de 9.000 ppm de talco a la composición, en base al peso de polímero. La mezcla de polímero y aditivos se extruyó a continuación en gránulos mediante la utilización de una extrusora de ZSK70 (producto de Coperion).

15 Los datos de las condiciones de los reactores y de las muestras de control de calidad se muestran en la tabla 1. Los datos de los gránulos de polímero se muestran en la tabla 2.

Tabla 1: Datos de proceso

	Ejemplo	1	2	EC1	EC2
Bucle A	Alimentación de propileno, Kg/h	194	194	194	145
	Alimentación del hidrógeno, g/h ¹⁾	0,05	0,06	0,06	0,5
	Velocidad de producción, en Kg/h	14	14	14	33
	MFR ₂ , g/10 min	0,03	0,03	0,03	0,05
	MFR ₁₀ , g/10 min	0,42	0,50	0,5	0,8
	A / (A + B + C), %	35	35	29	53
RFG1 B	Concentración de propileno, %mol	73	73	83	63
	H2/C3, mol/kmol	186	179	1,2	
	Velocidad de producción, en Kg/h	22	22	28	29
	MFR ₂ , g/10 min ²⁾	1,25	1,7	0,14	0,29
	MFR ₂ , calc, g/10 min ³⁾	52	55	0,3	3,3
	B/(A + B + C),%	55	55	59 ⁴⁾	47
RFG2 C	Concentración de propileno, %mol	42	43	40	-
	H2/C3, mol/kmol	0,75	0,70	81	-
	Velocidad de producción, en Kg/h	4	4	6	-
	MFR ₂ , g/10 min ²⁾	1,18	1,44	0,23	
	MFR ₂ , calc, g/10 min ³⁾	1,1	1,1	24	-
	C/(A + B + C),%	10	10	12 ⁵⁾	-
RFG3 D	Concentración de propileno, % mol	51	52	43	ND
	H2/C2, mol/kmol	18	17	20	ND
	C2/C3, mol/kmol	550	549	570	550
	Velocidad de producción, en Kg/h	4	5	6	16
	MFR ₂ , g/10 min ²⁾	0,93	0,89	0,24	0,25
	MFR ₂ , calc, g/10 min ³⁾	ND	ND	ND	ND
	D/(A + B + C + D),%	10	11	11	14
	Distribución, L/G1/G2/G3	31/50/9/10	31/49/9/11	26/53/11/11	45/40/0/14

¹⁾ Sin alimentación de hidrógeno nuevo al bucle, todo el hidrógeno vía la prepolimerización.

²⁾ MFR medida del polímero que sale del reactor (incluyendo los polímeros de las etapas anteriores)

³⁾ MFR calculado del polímero aislado formado en el reactor (excluyendo los polímeros de las etapas anteriores)

⁴⁾ Componente C

⁵⁾ Componente B

ND = No determinado

20

Tabla 2: Datos de las Composiciones de Polímero

Ejemplo	1	2	EC1	EC2
MFR ₂ , g/10 min	1,2	1,1	0,21	0,25
SX,%	9,6	11,2	11,0	12
Contenido de etileno,% en peso	4,5	5	4	ND
contenido de etileno en AM,% en peso	41	42	35	ND
VI de AM, dl/g	4,2	4,1	3,9	ND
Módulo de tracción, MPa	2020	1970	1770	1690
2375 - 46,2 · XS	1931	1858	1867	1821
IP	19	19	5,1	3,5
η_s , Pa · s	37600	36300	94700	72300
SHI _{5/50}	30	30	6,4	4,4
Charpy RT, KJ/m ²	7,5	7,3	79	69
Charpy 0°C, KJ/m ²	5,6	5,3	12	14
Charpy -20°C, KJ/m ²	3,1	4,3	5,9	3,5

El ejemplo comparativo 2 muestra que cuando se carece del componente (C) la distribución del peso molecular fue estrecha, como lo indica el bajo valor de IP y, de este modo, no se obtuvo el equilibrio deseado entre la rigidez y la resistencia al impacto a baja temperatura. El módulo de tracción fue sólo de 1690 MPa, en comparación a los 1970 MPa del Ejemplo 2. Lo mismo fue cierto si la fracción de componente (B) fue muy baja, tal como lo demuestra el ejemplo comparativo 1. En éste, los componentes (B) y (C) estaban presentes en cantidades del 12 y el 59%, respectivamente. Mientras que el módulo de flexión fue algo superior al del ejemplo comparativo 2, fue en cualquier caso claramente inferior al de los ejemplos 1 y 2.

Por tanto, resulta evidente que una amplitud suficiente de distribución de pesos moleculares es necesaria para lograr los beneficios de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polímero multimodal de propileno que comprende una matriz de polímero semicristalino y una goma (D) dispersada en dicha matriz, comprendiendo el polímero multimodal del 85 al 99% en peso de unidades derivadas de propileno y del 1 al 15% en peso de unidades derivadas de etileno u olefinas alfa C₄ a C₁₀, caracterizado porque el polímero multimodal tiene
- una fracción soluble en xileno SX a una temperatura de 25°C del 7 al 16% en peso;
 un índice de fluidez MFR₂ de 0,05 a 5 g/10 min determinado según la norma ISO 1133 con una carga de 2,16 Kg a una temperatura de 230°C;
 10 un índice de polidispersidad IP de 3,5 a 30; dado por una medición de reología dinámica tal como $IP = 105 Pa / G_c$, en la que G_c es el módulo de equilibrio en el cual $G' = G'' = G_c$;
 una relación entre el módulo de tracción TM en MPa y la SX en % en peso que cumple $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$, en la que módulo de tracción TM se determina de acuerdo a la norma ISO 527-2 y SX es la fracción de polímero soluble en xileno a una temperatura de 25°C en % en peso.
- 15 2. Polímero multimodal, según la reivindicación 1, caracterizado porque el módulo de tracción TM en MPa y la SX, en % en peso cumplen con la relación
- 20 $TM \geq 2375 - 46,2 \cdot SX$ si $SX < 10,3$ ó
 $TM \geq 1900$ si $SX \geq 10,3$.
3. Polímero multimodal, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero multimodal tiene un índice de polidispersidad IP de 5 a 30, preferentemente de 7 a 30.
- 25 4. Polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una SX del 8 al 14% en peso, preferentemente del 8 al 12% en peso, caracterizado porque la matriz es un homopolímero de propileno.
5. Polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha matriz comprende
- 30 (A) un primer homopolímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,001 a 0,1 g/10 min o un índice de fluidez MFR₁₀ de 0,1 a 1,0 g/10 min, determinado bajo una carga de 10 Kg a 230°C según la norma ISO 1133;
 (B) un segundo homopolímero de propileno con un índice de fluidez MFR₂ de 10 a 100 g/10 min;
 (C) un tercer homopolímero de propileno un índice de fluidez MFR₂ de 0,1 a 5 g/10 min.
- 35 6. Polímero multimodal, según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero multimodal comprende del 7 al 16% en peso de la goma (D) y del 84 al 93% en peso de matriz.
7. Polímero multimodal, según la reivindicación 6, en el que la matriz comprende del 5 al 50% en peso de (A), del 30 al 70% en peso de (B), y del 5 a 35% en peso de (C).
- 40 8. Polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el tercer homopolímero de propileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,1 a 1 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 0,5 g/10 min.
- 45 9. Polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,2 a 2,0 g/10 min.
10. Polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero multimodal tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,2 a 2,0 g/10 min.
- 50 11. Composición que comprende el polímero multimodal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque la composición comprende un agente de nucleación.
- 55 13. Composición, según la reivindicación 12, en la que el agente de nucleación se selecciona del grupo que comprende talco, dibencilideno sorbitol (DBS), nanoarcilla tal como montmorillonita, benzoato sódico, sal sódica del ácido 4-tert-butilbenzoico, sal sódica del ácido adípico, sal sódica del ácido difenilacético, succinato sódico, poli(vinilciclohexano) y poli (3-metil-1-buteno).
- 60 14. Composición, según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en la que el agente de nucleación está presente en una cantidad del 0,00001 al 3% en peso.
- 65 15. Procedimiento para producir la composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, comprendiendo dicho procedimiento:

- alimentar el catalizador de polimerización a una primera zona de polimerización;
- alimentar el propileno a la primera zona de polimerización;
- 5 - mantener la primera zona de polimerización en condiciones para polimerizar el propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- descargar continua o intermitentemente de la primera zona de la reacción, una parte de la mezcla de reacción que comprende propileno que no ha reaccionado, polipropileno y catalizador de polimerización;
- alimentar catalizadora de polimerización a una segunda zona de polimerización;
- 10 - alimentar propileno e hidrógeno a la segunda zona de polimerización;
- mantener la segunda zona de polimerización en condiciones para polimerizar propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la segunda zona de reacción;
- alimentar catalizador de polimerización a una tercera zona de polimerización;
- alimentar propileno y, opcionalmente, hidrógeno a la tercera zona de polimerización;
- 15 - mantener la tercera zona de polimerización en condiciones para polimerizar propileno a polipropileno en presencia de dicho catalizador;
- retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la tercera zona de reacción;
- alimentar catalizador de polimerización a una cuarta zona de polimerización;
- alimentar propileno, comonomero de olefina alfa y, opcionalmente, hidrógeno a la cuarta zona de polimerización;
- 20 - mantener la cuarta zona de polimerización en condiciones para copolimerizar propileno y el comonomero de olefina alfa en presencia de dicho catalizador a un copolímero de propileno elastomérico;
- retirar continua o intermitentemente una parte de la mezcla contenida en la cuarta zona de reacción;
- recuperar el polímero
- mezclar el polímero recuperado con, como mínimo, un aditivo para producir una mezcla de polímero y, como
- 25 - mínimo, un aditivo; y
- extruir dicha mezcla en gránulos,

en el que dichas primera, segunda, tercera y cuarta zonas de reacción se conectan en cascada para que el polímero de una zona anterior se transfiera a la zona de reacción posterior con el catalizador activo disperso en dicho

30 polímero, y en el que una parte del polímero puede ser retornado de una zona posterior a la zona anterior y en el que dichas primera, segunda, tercera y cuarta zonas de reacción se pueden disponer en cualquier orden.

16. Proceso, según la reivindicación 15, caracterizado porque, como mínimo, una zona de reacción es una zona de polimerización de fase gaseosa que comprende un lecho de partículas de polímero rodeadas de una fase gaseosa que comprende propileno.

35

17. Proceso, según la reivindicación 16, caracterizado porque, como mínimo, dos zonas de reacción son zonas de reacción de fase gaseosa dispuestas como una combinación de una zona de lecho fluidizado que comprende un lecho de partículas de polímero en suspensión en una corriente de gas que comprende propileno moviéndose hacia

40 arriba y una zona de sedimentación que comprende un lecho moviéndose hacia abajo de partículas de polímero rodeadas de gas que comprende propileno, o como una combinación de una zona de lecho fluidizado rápido que comprende un lecho de partículas de polímero transportadas por una corriente de gas moviéndose hacia arriba que comprende propileno y una zona de lecho de sedimentación en la que, como mínimo, una parte del polímero retirado de dicha zona de lecho fluidizado o dicha zona de lecho fluidizado rápido se transfiere a dicha zona de lecho de lecho de sedimentación y, como mínimo, una parte del polímero retirado de dicha zona de lecho de sedimentación se transfiere a dicha zona de lecho fluidizado o zona de lecho fluidizado rápido.

45

18. Proceso, según la reivindicación 17, en el que dicha zona de lecho fluidizado o zona de lecho fluidizado rápida es una zona de lecho fluidizado.

50

19. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado porque, como mínimo, una zona de reacción es una zona de polimerización en suspensión que comprende una fase fluida que es una fase líquida o una fase de fluido supercrítico y partículas de polímero en suspensión en dicha fase fluida.

20. Proceso, según la reivindicación 19, caracterizado porque la suspensión retirada de la zona de polimerización en suspensión se conduce directamente en el lecho de polímero de la zona de lecho fluidizado o la zona de lecho fluidizado rápido, sin separar dicha fase líquida de dichas partículas de polímero antes de la introducción de dicha suspensión en dicho lecho de polímero.

55

21. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque el catalizador de polimerización comprende un componente sólido que contiene titanio y magnesio, y se utiliza junto con un cocatalizador de alquilo aluminio y un donante externo de electrones.

60

22. Proceso según la reivindicación 21, en el que el componente sólido se ha prepolimerizado con vinilciclohexano de modo que contiene de 0,01 a 5 gramos de poli(vinilciclohexano) por cada gramo de componente catalizador sólido.

65

23. Proceso, según la reivindicación 21 o la reivindicación 22, que comprende las etapas de
- combinar el componente catalizador sólido, el cocatalizador de alquilaluminio y el donante de electrones externos;
 - conducir los componentes del catalizador combinados a una zona de prepolimerización junto con monómero de propileno para llevar a cabo una prepolimerización de propileno sobre el componente catalizador sólido en suspensión a una temperatura de 0 a 60°C;
 - retirar continua o intermitente la suspensión de la zona de prepolimerización; y
 - dirigir la suspensión retirada de la zona de prepolimerización a una zona de polimerización.
- 5
- 10 24. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque la alimentación de hidrógeno a, como mínimo, una zona de reacción oscila de manera que la alimentación de hidrógeno se mantiene en un valor máximo F_{\max} durante un período de tiempo de t_1 y en un valor mínimo F_{\min} durante un período de tiempo t_2 , en el que la diferencia $F_{\max} - F_{\min} \geq 0,5 \cdot F_{\text{prom}}$, donde F_{prom} es la alimentación media de hidrógeno a dicha zona de reacción, y $2 \cdot \tau \geq t_1 + t_2 \geq 0,05 \cdot \tau$, en el que τ es el tiempo medio de residencia del polímero en dicha zona de reacción y en el
- 15 que, preferentemente $F_{\min} = 0$.

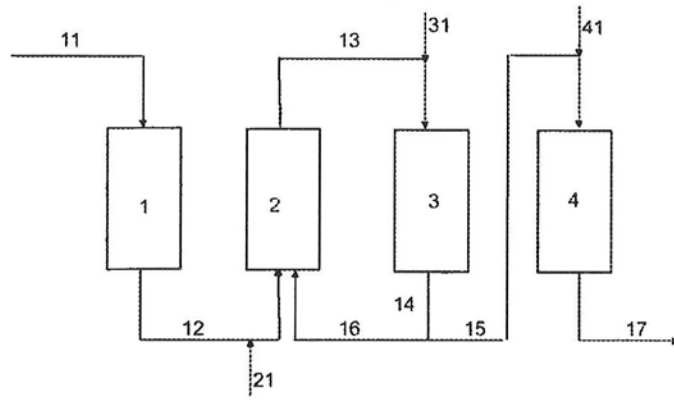


Figura 1