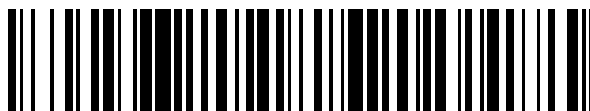


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 082**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08K 13/02** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2013** **E 13002097 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2796473**

54 Título: **Procedimiento con múltiples etapas para producir composiciones de polipropileno resistentes a baja temperatura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.08.2017**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (50.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT y  
ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED  
(BOROUGE) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KAUNO, ALASTALO;  
LESKINEN, PAULI;  
HEDESIU, CRISTIAN y  
LILJA, JOHANNA**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

ES 2 628 082 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

Procedimiento con múltiples etapas para producir composiciones de polipropileno resistentes a baja temperatura

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de propileno. En especial, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento para producir copolímeros de propileno que tienen una distribución de peso molecular amplia. En particular, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento de polimerización de propileno con comonómeros, como mínimo, en tres etapas. Los polímeros resultantes son adecuados para la fabricación de tuberías.

**Problema a resolver**

15 En la técnica es conocido polimerizar propileno en dos o más etapas para producir resinas útiles para fabricar tuberías, por ejemplo, a partir de los documentos WO-A-1997040080 y EP-A-887380. Dichos procedimientos producen a menudo un copolímero de alto peso molecular en una primera etapa de polimerización y un copolímero de bajo peso molecular en una etapa de polimerización posterior.

20 Dichos procedimientos tienen la desventaja de que, para algunos catalizadores de polimerización, la actividad del catalizador se reduce cuando la polimerización se lleva a cabo a una concentración baja de hidrógeno. Por otra parte, la actividad aumenta cuando se aumenta la concentración de hidrógeno. Esto limita la cantidad relativa del componente de alto peso molecular en la composición final. Como alternativa, el aumento de la cantidad relativa del componente de alto peso molecular en la composición sólo puede realizarse reduciendo la velocidad de producción global de polímero.

25 El documento EP1724289 se refiere a una composición de polímero que comprende un homopolímero de polipropileno, un copolímero aleatorio de propileno, preparado mediante copolimerización de propileno con un comonómero de olefina y que tiene una cantidad de unidades de comonómero de olefina del 0,2% al 5,0% en peso, y un copolímero elastomérico de propileno y, como mínimo, un comonómero de olefina, teniendo la composición de polímero un módulo de elasticidad, determinado según la norma ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C, como mínimo, de 1.200 MPa.

30 También es conocido que se producen composiciones de polipropileno en tres o más etapas, por ejemplo, en los documentos EP-A-2415831, EP-A-2368937 y EP-A-2361950.

35 De este modo, el objetivo de la presente invención es superar los problemas de los procedimientos de la técnica anterior y dar a conocer un procedimiento que permita la producción de composiciones de copolímero de propileno que contengan una cantidad aumentada de componente de alto peso molecular. En especial, el objetivo es dar a conocer un procedimiento que permita la producción de composiciones de polipropileno que tengan propiedades mecánicas mejoradas a una velocidad de producción elevada y/o una productividad del catalizador elevada.

**Características de la invención**

45 Tal como se observa en un aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización que comprende (I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador de electrones interno; y (II) un cocatalizador que comprende un alquilo de aluminio y, opcionalmente, un donador de electrones externo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

50 (A) polimerizar de manera continua propileno, opcionalmente, junto con etileno, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, etileno en la primera etapa de polimerización a una temperatura de 60° a 100°C y a una presión de 10 bar a 100 bar para producir un primer polímero de propileno y una primera mezcla de reacción líquida, en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,3 g/10 min a 5,0 g/10 min;

55 (B) extraer, de la primera etapa de polimerización, una corriente que comprende el primer polímero de propileno y pasarlo a una segunda etapa de polimerización;

(C) polimerizar de manera continua propileno en presencia de dicho primer polímero de propileno en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65°C a 100°C y a una presión de 10 bar a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y etileno, para producir una primera mezcla de polímeros de dicho primer polímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, comprendiendo dicha primera mezcla de polímeros del 30% al 60% en peso de dicho primer polímero y del 40 al 70% en peso de dicho segundo copolímero, en la que la primera mezcla de polímeros tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min y un contenido de unidades de etileno del 2% al 12% en moles y en la que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha primera mezcla de polímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero y el contenido de unidades de etileno en dicha primera mezcla de polímeros es mayor que el contenido de unidades de etileno en dicho primer

polímero;

(D) extraer una corriente que comprende la primera mezcla de polímeros de la segunda etapa de polimerización y pasarla a una tercera etapa de polimerización;

5 (E) polimerizar de manera continua propileno y etileno en presencia de la primera mezcla de polímeros en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65°C a 100°C, una proporción molar de etileno con respecto a propileno de 100 mol/kmol a 350 mol/kmol

10 y a una presión de 10 bar a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y el comonomero, para producir una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de polímeros y un tercer copolímero de propileno, en la que la segunda mezcla de copolímeros tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min y un contenido de unidades de etileno del 4,5% al 15% en moles; en la que la segunda mezcla de copolímeros comprende del 75% al 98% en peso de dicha primera mezcla de polímeros y del 2% al 25% en peso de dicho tercer copolímero y en la que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la segunda mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha primera mezcla de polímeros y la proporción del contenido de unidades de etileno en la primera mezcla de polímeros con respecto al contenido de unidades de etileno en la  
15 segunda mezcla de copolímeros, expresados ambos en % molar, está en el intervalo de 0,50 a 0,96;

(F) extraer una corriente que comprende la segunda mezcla de copolímeros de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar la segunda mezcla de copolímeros con aditivos; y

(G) extruir la segunda mezcla de polímeros en gránulos.

20 Tal como se observa en otro aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para producir tuberías que comprende las etapas de:

- polimerizar propileno en el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15; y

- extruir el polímero a una tubería.

## 25 Descripción detallada

Aunque la presente invención se refiere a un procedimiento de tres etapas para producir composiciones de polipropileno, debe entenderse que el procedimiento puede contener etapas de polimerización adicionales a las tres etapas dadas a conocer anteriormente. Puede contener etapas de polimerización adicionales, tales como una etapa  
30 de prepolimerización, siempre y cuando el polímero producido en dichas etapas adicionales no influya sustancialmente en las propiedades del polímero. Además, se pueden llevar a cabo una o ambas de las dos etapas de polimerización descritas anteriormente como dos o más subetapas, con la condición de que el polímero producido en cada una de dichas subetapas, así como su mezcla, coincida con la descripción para el polímero para la etapa respectiva. Sin embargo, es preferente llevar a cabo cada una de las primera, segunda y tercera etapas de  
35 polimerización como una única etapa de polimerización para evitar que el procedimiento resulte innecesariamente complejo. Por lo tanto, en la realización más preferente, el procedimiento consiste en tres etapas de polimerización que pueden estar precedidas de una etapa de prepolimerización.

La presente invención se refiere a producir copolímeros de propileno y etileno.

## 40 Catalizador

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de metalloceno o un catalizador de tipo Ziegler-Natta, siendo éste último especialmente preferente.

45 Un catalizador de tipo Ziegler-Natta utilizado habitualmente en la presente invención para la polimerización de propileno es un catalizador de Ziegler-Natta estereoespecífico, de alto rendimiento, que comprende, como componentes esenciales, Mg, Ti, Al y Cl. Este tipo de catalizadores comprende habitualmente, además de un componente de metal de transición sólido (tal como Ti), un cocatalizador o cocatalizadores, así como un donador o  
50 donadores externos como agente estereorregulador.

Estos compuestos pueden estar soportados sobre un soporte particulado, tal como óxido inorgánico, tales como sílice o alúmina, o, habitualmente, el haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. También es posible que los catalizadores sólidos estén autosoportados, es decir, los catalizadores no están soportados sobre un soporte  
55 externo, sino que se preparan mediante un procedimiento de emulsión-solidificación.

El componente de metal de transición sólido también comprende habitualmente un donador de electrones (donador de electrones interno). Son donantes de electrones internos adecuados, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, tales como ftalatos, citraconatos y succinatos. También se pueden utilizar compuestos de silicio que contienen  
60 oxígeno o nitrógeno.

El cocatalizador utilizado en combinación con el compuesto de metal de transición comprende habitualmente un compuesto de alquilo de aluminio. El compuesto de alquilo de aluminio es, de manera preferente, triálquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un  
65 haluro de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. El trietilaluminio es un compuesto de alquilo de aluminio especialmente preferente. El alquilo de aluminio se

introduce, de manera preferente, para alcanzar una proporción deseada del aluminio con respecto al titanio. Las proporciones adecuadas dependen del catalizador y se encuentran dentro del intervalo de 30 mol/mol a 1.000 mol/mol, tal como de 50 mol/mol a 600 mol/mol.

5 De manera preferente, el catalizador también comprende un donador de electrones externo. Entre los donadores de electrones adecuados conocidos en la técnica se incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Los donantes externos de tipo silano son habitualmente compuestos de organosilano conocidos en la técnica que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR<sub>2</sub>, que tienen silicio como átomo central y R es un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Los compuestos de organosilano son donantes  
10 externos preferentes, siendo el dicitlopentildimetoxisilano y el ciclohexilmetildimetoxisilano especialmente preferentes. El compuesto de organosilano se introduce habitualmente para mantener una proporción deseada de alquilo de aluminio y el compuesto de silano, tales como de 3 a 20 o de 4 a 10.

15 Algunos ejemplos de catalizadores y compuestos en catalizadores adecuados se muestran, 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, WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754, WO 03/000755, WO 2004/029112, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4560671, US 5539067, US5618771, EP45975, EP45976, EP45977, WO 95/32994, US 4107414, US 4186107, US 4226963, US 4347160, US 4472524, US 4522930, US 4530912, US 4532313, US 4657882, US 4581342 y US 4657882.

20 El catalizador se modifica, de manera preferente, mediante prepolimerización de un compuesto de vinilo en presencia del catalizador, de manera que el catalizador modificado contiene hasta 5 gramos de prepólímero por gramo de componente de catalizador sólido. De manera preferente, el compuesto de vinilo tiene la fórmula CH<sub>2</sub>=CH-CHR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, en la que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 elementos o  
25 representan, de manera independiente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. De la manera más preferente, el compuesto de vinilo es vinilciclohexano. De manera especialmente preferente, el catalizador contiene de 0,1 gramos a 2 gramos de poli(vinilciclohexano) por cada gramo de componente de catalizador sólido. Esto permite la preparación de polipropileno nucleado, tal como se da a conocer en los documentos EP 607703, EP 1028984, EP 1028985 y EP 1030878.

### 30 Prepolimerización

En una realización preferente, la primera etapa de polimerización está precedida por una etapa de prepolimerización. La prepolimerización se lleva a cabo de manera continua como una polimerización en suspensión  
35 en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma. De manera preferente, la prepolimerización se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado continuo o un reactor de bucle.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 0°C a 60°C, de manera preferente, de 10°C a 50°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De este modo, la presión puede ser de 20 bar a 100 bar, por ejemplo de 30 bar a  
45 70 bar.

Las condiciones de reacción son bien conocidas en la técnica, tal como se da a conocer, entre otros, en el documento GB 1580635.

En la etapa de prepolimerización también es posible suministrar etileno a la etapa de prepolimerización.

La cantidad de polímero producido en la etapa de prepolimerización no supera el 5% en peso de la cantidad del polímero total, de manera preferente, no supera el 3% en peso de la cantidad del polímero total y, en particular, no supera el 2% en peso o incluso el 1% en peso de la cantidad del polímero total producido en las etapas de  
55 polimerización.

### 60 Primera etapa de polimerización

En la primera etapa de polimerización se produce un primer polímero de propileno. Esto se lleva a cabo mediante la introducción de un catalizador de polimerización, de manera preferente, a través de la etapa de prepolimerización,  
60 tal como se ha descrito anteriormente, en la primera etapa de polimerización junto con una mezcla de monómeros que contiene propileno y, opcionalmente, un comonómero seleccionado entre etileno. El contenido de etileno, si está presente, se controla para obtener un contenido de etileno deseado en el primer copolímero. De manera preferente, el primer polímero es un primer copolímero y contiene del 0,1% al 6% en moles de unidades derivadas del etileno y del 94% al 99,9% en moles de unidades de propileno. De manera más preferente, el primer copolímero contiene del  
65 0,5% al 5% en moles de unidades derivadas de etileno y del 95% al 99,5% en moles de unidades de propileno.

5 El primer polímero de propileno tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  de 0,3 g/10 min a 5,0 g/10 min. De manera preferente, el índice de fluidez  $MFR_2$  del primer copolímero es de 0,3 g/10 min a 3 g/10 min y, de manera más preferente, de 0,35 g/10 min a 2 g/10 min. Es importante que el índice de fluidez del primer copolímero permanezca dentro de estos límites. Si el índice de fluidez es más elevado, entonces se necesitaría una cantidad elevada de hidrógeno para alcanzar el índice de fluidez y se necesitaría una etapa de separación para eliminar el hidrógeno. De lo contrario, no sería posible alcanzar el índice de fluidez deseado en la segunda etapa de polimerización. Por otra parte, un índice de fluidez del primer copolímero demasiado bajo conduciría a una distribución de peso molecular insuficientemente estrecha y, de este modo, a propiedades de polímero inaceptables.

10 Tal como se indica mediante el contenido de etileno, el primer polímero es semicristalino y no amorfo. La fracción de polímero soluble en xileno a 25°C en el primer polímero no supera el 20% en peso, de manera preferente, no supera el 15% en peso y, en particular, no supera el 10% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en el primer polímero es, como mínimo, del 1%, de manera preferente, como mínimo, del 2% en peso.

15 La polimerización en la primera zona de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en suspensión en un reactor de bucle. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en un hidrocarburo líquido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos desde el líquido a las partículas. En reactores de bucle la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada mediante la utilización de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son bien conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

20 La polimerización en suspensión es, de manera preferente, una polimerización denominada en masa. Por "polimerización en masa" se entiende un procedimiento 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 un experto en la materia, los monómeros utilizados en la producción comercial nunca son puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta el 5% de propano como impureza. A medida que el propileno se consume en la reacción y también se recicla del effluente de reacción de nuevo a la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse y, de este modo, el medio de reacción puede comprender hasta el 40% en peso de compuestos que no son el monómero. Debe entenderse, sin embargo, que dicho procedimiento de polimerización está todavía dentro del significado de "polimerización en masa", tal como se ha definido anteriormente.

25 La temperatura en la polimerización en suspensión es habitualmente de 60°C a 100°C, de manera preferente, de 60°C a 75°C y, en particular, de 65°C a 72°C. La presión es de 10 bar a 100 bar, de manera preferente de 25 bar a 80 bar. La presión se selecciona normalmente, de manera que sea más elevada que la presión de vapor de la mezcla de reacción líquida a la temperatura de funcionamiento seleccionada.

30 Habitualmente se introduce hidrógeno en el reactor para controlar el peso molecular, o el índice de fluidez, del primer polímero. Habitualmente se introduce hidrógeno para mantener una proporción molar constante de hidrógeno con respecto a propileno dentro del reactor. Se ha descubierto para ciertos catalizadores que, cuando la proporción de hidrógeno con respecto a propileno está dentro del intervalo de 0,1 mol/kmol a 4,0 mol/kmol (o, mol/1000 mol), de manera preferente, de 0,3 mol/kmol a 3,0 mol/kmol, el  $MFR_2$  del primer polímero está dentro de los límites requeridos para la presente invención.

35 Se introduce etileno para alcanzar el contenido deseado de unidades de etileno en el polímero. La cantidad real de etileno que se necesita depende del tipo de catalizador. Cuando se utiliza etileno como comonómero, se han obtenido entonces buenos resultados mediante el suministro de etileno, de manera que la proporción molar de etileno con respecto a propileno dentro del reactor está dentro del intervalo de 1 mol/kmol a 30 mol/kmol, de manera preferente de 3 mol/kmol a 10 mol/kmol.

40 La suspensión se puede extraer del reactor de forma continua o intermitente. Una manera preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación, en las que se permite el aumento de la concentración de sólidos de la suspensión antes de la extracción de un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de patas de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. La extracción continua se da a conocer, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y EP-A-1860125. La extracción continua se puede combinar con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

45 En la etapa de polimerización en suspensión se introducen también otros componentes, tal como se conoce en la técnica. De este modo, se utiliza hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. En el reactor se pueden introducir aditivos del procedimiento, tales como un agente antiestático, para facilitar un funcionamiento estable del procedimiento.

50 Según una realización preferente de la presente invención, la suspensión es conducida directamente a una zona de

polimerización en fase gaseosa posterior. Por "directamente" se entiende que la suspensión se introduce desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa sin una etapa rápida ("flash") entre las etapas de polimerización en suspensión y en fase gaseosa para la extracción, como mínimo, de una parte de la mezcla de reacción del polímero. Este tipo de alimentación directa se da a conocer en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684. De este modo, es preferente que toda la corriente de suspensión extraída del reactor de bucle se dirija al reactor de fase gaseosa. De este modo, no hay etapa de separación entre los reactores. Sin embargo, se encuentra dentro del alcance de esta realización preferente, tomar muestras pequeñas o corrientes de muestra del polímero o de la fase líquida o de ambos para el análisis del polímero y/o la composición de la mezcla de reacción. Tal como entiende un experto en la materia, el volumen de dichas corrientes de muestra es pequeño en comparación con la corriente de suspensión total extraída del reactor de bucle y habitualmente mucho menor que el 1% en peso de la corriente total, tal como, como máximo, el 0,1% o el 0,01% o incluso el 0,001% en peso de la corriente total.

#### Segunda etapa de polimerización

En la segunda etapa de polimerización se forma una primera mezcla de polímeros que comprende el primer polímero de propileno y un segundo polímero de propileno. Esto se lleva a cabo mediante la introducción de las partículas del primer polímero, que contienen el catalizador activo dispersado en las mismas, junto con propileno adicional y, opcionalmente, etileno en la segunda etapa de polimerización. Se introduce hidrógeno para controlar el peso molecular. Esto hace que se forme el segundo polímero sobre las partículas que contienen el primer polímero.

El índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera mezcla de polímeros es de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min. De manera preferente, el índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera mezcla de polímeros es de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min, de manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 0,4 g/10 min. Además, el índice de fluidez de la primera mezcla de polímeros es inferior al índice de fluidez del primer polímero. De manera preferente, la proporción del índice de fluidez de la primera mezcla de polímeros y el índice de fluidez del primer polímero,  $MFR_{2,b1}/MFR_{2,1}$ , tiene un valor no superior a 0,8, de manera más preferente, no superior a 0,7 y, en particular, no superior a 0,6. Habitualmente, la proporción no es inferior a 0,2.

Tal como es bien conocido en la técnica, el índice de fluidez  $MFR_2$  del segundo polímero producido en la segunda etapa de polimerización no puede medirse directamente porque el segundo polímero no puede aislarse de la primera mezcla de polímeros. Sin embargo, conociendo las fracciones en peso del polímero y los índices de fluidez del primer polímero y de la primera mezcla de polímeros, es posible calcular el  $MFR_2$  del segundo polímero. Esto se puede realizar utilizando la ecuación

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0,0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0,0965})^{\frac{1}{0,0965}} \quad (\text{ecuación 1})$$

en la que w es la fracción en peso del componente en la mezcla, MI es el índice de fluidez  $MFR_2$  y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Al calcular el  $MFR_2$  del segundo polímero se puede encontrar que se encuentra dentro del intervalo de 0,04 g/10 min a 0,60 g/10 min, de manera preferente, de 0,06 g/10 min a 0,25 g/10 min.

El comonómero utilizado en la primera y segunda etapas de polimerización es etileno.

El contenido de etileno en la segunda etapa de polimerización se controla para obtener el contenido de etileno deseado de la primera mezcla de copolímeros. Habitualmente, la primera mezcla de copolímeros contiene del 2% al 12% en moles de unidades derivadas de etileno y del 88% al 98% en moles de unidades de propileno. De manera preferente, la primera mezcla de copolímeros contiene del 4% al 10% en moles de unidades derivadas de etileno y del 90% al 96% en moles de unidades de propileno. Además, el contenido de etileno de la primera mezcla de copolímeros es mayor que el contenido de etileno del primer copolímero. De manera preferente, la proporción del contenido de etileno del primer copolímero con respecto al contenido de comonómero de la mezcla de copolímeros (ambos expresados en % molar),  $C_1/C_{b1}$ , no es superior a 0,98, de manera más preferente, no superior a 0,9 y, de manera especialmente preferente, no superior a 0,85. Habitualmente, la proporción no es inferior a 0,4.

De manera preferente, la proporción  $C_1/C_{b1}$  no es superior a 0,98 y la proporción  $MFR_{2,b1}/MFR_{2,1}$  no es superior a 0,8; de manera más preferente, la proporción  $C_1/C_{b1}$  no es superior a 0,9 y la proporción  $MFR_{2,b1}/MFR_{2,1}$  no es superior a 0,7; y, en particular, la proporción  $C_1/C_{b1}$  no es superior a 0,9 y la proporción  $MFR_{2,b1}/MFR_{2,1}$  no es superior a 0,6.

El contenido de comonómero del segundo copolímero no puede medirse directamente. Sin embargo, mediante la utilización de la regla de mezcla estándar, se puede calcular a partir del contenido de comonómero de la primera mezcla de copolímeros y del primer copolímero.

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{ecuación 2})$$

5 en la que C es el contenido de comonomero en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Se puede observar entonces que el segundo copolímero contiene del 4% al 12% en moles de unidades derivadas del comonomero y del 88% al 96% en moles de unidades de propileno. De manera más preferente, el segundo copolímero contiene del 4% al 10% en moles de unidades derivadas del comonomero y del 90% al 96% en moles de unidades de propileno.

Tal como es bien conocido por el experto en la materia, el contenido de comonomero tomando como base el peso en un copolímero binario se puede convertir en el contenido de comonomero en base molar mediante la utilización de la siguiente ecuación

$$15 \quad C_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{ecuación 3})$$

20 en la que  $c_m$  es la fracción molar de unidades de comonomero en el copolímero,  $c_w$  es la fracción en peso de unidades de comonomero en el copolímero,  $MW_c$  es el peso molecular del comonomero (tal como etileno) y  $MW_m$  es el peso molecular del monómero principal (es decir, propileno).

25 Tal como se indica por el contenido de comonomero, el segundo polímero es semicristalino y no amorfo. La fracción de polímero soluble en xileno a 25°C en la primera mezcla de polímeros no supera el 20% en peso, de manera preferente, no supera el 15% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en la primera mezcla de polímeros es, como mínimo, del 1%, de manera preferente, como mínimo, del 2% en peso.

30 El contenido del polímero soluble en xileno en el segundo polímero no puede medirse directamente. Sin embargo, la cantidad se puede estimar mediante la utilización de la regla de mezcla estándar:

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (\text{ecuación 4})$$

35 en la que XS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Se puede observar que el segundo polímero tiene habitualmente un contenido de polímero soluble en xileno no superior al 20% en peso, de manera preferente, no superior al 15% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en el segundo polímero es, como mínimo, del 1% en peso, de manera preferente, como mínimo, del 5% en peso.

45 La primera mezcla de polímeros comprende del 30% al 60% en peso del primer polímero y del 40% al 70% en peso del segundo polímero. De manera preferente, la primera mezcla de polímeros comprende del 33% al 50% en peso del primer polímero y del 50% al 67% en peso del segundo polímero. Tal como se ha descrito anteriormente, de manera preferente, la primera mezcla de polímeros es una primera mezcla de copolímeros y, de manera preferente, el primero y segundo polímeros son copolímeros.

50 La segunda etapa de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado.

A menudo es necesario introducir hidrógeno adicional en la segunda etapa de polimerización para controlar el índice de fluidez de la mezcla de copolímeros. De manera adecuada, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener una proporción constante de hidrógeno con respecto a propileno en el gas de fluidización. La proporción real depende del catalizador. Se han obtenido buenos resultados manteniendo la proporción en el intervalo de 0,1 mol/kmol a 4 mol/kmol, de manera preferente de 0,5 mol/kmol a 3 mol/kmol.

60 A pesar de que la proporción real de comonomero con respecto a monómero depende del tipo de comonomero y del tipo de catalizador utilizados en el procedimiento, la alimentación de la composición del monómero y del comonomero se ajusta de manera adecuada, de manera que el gas de fluidización tiene una proporción de etileno con respecto a propileno de aproximadamente 10 mol/kmol a 100 mol/kmol (o, mol/1000 mol), de manera preferente, de 15 mol/kmol a 70 mol/kmol. Se ha observado que dichas proporciones proporcionan buenos resultados para algunos catalizadores.

65 En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, las olefinas se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve de manera ascendente. El reactor contiene habitualmente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo,

teniendo dicho lecho fluidizado su base por encima de una rejilla de fluidización y en un nivel superior en el reactor de fase gaseosa.

5 El lecho de polímero se fluidiza con ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, posibles comonómeros o comonómeros, posibles controladores del crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y posible gas inerte. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurar que el flujo de gas se distribuye uniformemente por el área de superficie en sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor del flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, en los documentos US-A-4933149 y EP-A-684871.  
10 Habitualmente, se añaden de manera continua uno o más de los componentes mencionados anteriormente en el gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otras razones, por la reacción o la extracción del producto.

15 Desde la cámara de entrada, se hace pasar el flujo de gas en movimiento ascendente a través de una rejilla de fluidización hacia el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas que barre a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2005/087361. Se dan a conocer otros tipos de redes de fluidización, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP-A-600414 y EP-A-721798. En Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds ("El diseño de distribuidores de lechos de gas fluidizado"), Powder Technology, volumen 42,  
20 1985, se proporciona una visión general.

25 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, ya que de lo contrario no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser inferior a la velocidad de transporte, de lo contrario todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. La porosidad del lecho es entonces habitualmente menor que 0,8, de manera preferente, menor que 0,75 y, de manera más preferente, menor que 0,7. En general, la porosidad del lecho es, como mínimo, de 0,6. En Geldart: Gas Fluidization Technology ("Tecnología del gas de fluidización"), J. Wiley & Sons, 1986, en los capítulos 2.4 y 2.5 (páginas 17-18), así como en  
30 los capítulos 7.3 a 7.5 (páginas 169-186, especialmente en la figura 7.21 de la página 183), entre otros, se proporciona una visión general.

35 Cuando el gas de fluidización entra 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 del catalizador para producir el producto polímero. Al mismo tiempo, el gas se calienta mediante el calor de reacción.

40 El gas de fluidización no reaccionado se extrae de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar el calentamiento del lecho debido a la reacción. Es posible enfriar el gas hasta una temperatura a la que una parte del mismo se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción, se evaporan. Por lo tanto, el calor de vaporización contribuye 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. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclado, tal como se da a conocer en el documento EP-A-696293. Los agentes de  
45 condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que están, como mínimo, parcialmente condensados en el refrigerante.

50 A continuación, el gas se comprime y se recicla a la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos recién preparados en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la extracción de producto. En general, es conocido analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición real se determina mediante las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

55 El producto polimérico se puede extraer del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos procedimientos. La extracción continua se da a conocer, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. La extracción intermitente se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

60 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de separación. En dicha zona, el diámetro del reactor está incrementado para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que son transportadas desde el lecho con el gas de fluidización se depositen de nuevo en el lecho. El nivel del lecho, es decir, el nivel superior, se puede observar mediante diferentes técnicas conocidas en el sector. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho se puede registrar sobre toda la longitud del reactor y el nivel del lecho se puede calcular basándose en los valores de diferencia de presión. Dicho  
65 cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible utilizar sensores de ultrasonidos o sensores radioactivos. Con estos procedimientos se pueden obtener niveles instantáneos, los cuales, naturalmente, se



pueden, a continuación, promediar en el tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

Si es necesario, también se pueden introducir un agente o agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa. Los agentes antiestáticos y procedimientos para su utilización adecuados se dan a conocer, 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.

El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla en el lecho fluidizado. Un ejemplo de un diseño de agitador adecuado se da a conocer en el documento EP-A-707513.

El reactor de polimerización de lecho fluidizado funciona a una temperatura en el intervalo de 65°C a 100°C, de manera preferente, de 65°C a 85°C. La presión es, de manera adecuada, de 10 bar a 100 bar, de manera preferente, de 15 bar a 30 bar.

### 15 Tercera etapa de polimerización

En la tercera etapa de polimerización se forma una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de polímeros y un tercer copolímero de propileno. Esto se lleva a cabo mediante la introducción de las partículas de la primera mezcla de polímeros, que contiene el catalizador activo dispersado en las mismas, junto con propileno adicional y etileno en la tercera etapa de polimerización. Se puede introducir hidrógeno para controlar el peso molecular. Esto hace que se forme el tercer polímero sobre las partículas que contienen la primera mezcla de polímeros.

El índice de fluidez  $MFR_2$  de la segunda mezcla de copolímeros es de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min, de manera preferente, de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min. El índice de fluidez de la segunda mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez de la primera mezcla de polímeros. De manera preferente, la proporción del índice de fluidez  $MFR_2$  de la segunda mezcla de copolímeros con respecto al índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera mezcla de polímeros es, como máximo, 0,95 y, de manera más preferente, como máximo, 0,9. Habitualmente, la proporción no es menor que 0,4, tal como no menor que 0,5.

Tal como se ha explicado anteriormente para la primera mezcla de polímeros, el  $MFR_2$  del tercer copolímero de propileno no puede medirse porque el tercer copolímero no puede aislarse de la segunda mezcla de copolímeros. Sin embargo, el  $MFR_2$  del tercer copolímero de propileno se puede calcular utilizando la ecuación 1 anterior. En este caso, el componente 1 es la primera mezcla de polímeros, el componente 2 es el tercer copolímero y la mezcla final es la segunda mezcla de copolímeros. Se puede observar que el  $MFR_2$  del tercer copolímero es de 0,0001 g/10 min a 0,1 g/10 min, de manera preferente, de 0,001 g/10 min a 0,08 g/10 min. Por consiguiente, el contenido de comonomero del tercer copolímero puede calcularse utilizando la ecuación 2.

La alimentación de hidrógeno se ajusta para conseguir un índice de fluidez (o peso molecular) deseados del polímero. De manera adecuada, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener una proporción constante de hidrógeno con respecto a propileno en la mezcla de reacción. La proporción real depende del catalizador, así como del tipo de polimerización. Se han obtenido buenos resultados en la polimerización en fase gaseosa manteniendo la proporción dentro del intervalo de 0,1 mol/kmol a 3 mol/kmol, de manera preferente, de 0,2 mol/kmol a 2 moles/kmol.

El comonomero se selecciona entre etileno.

El contenido de etileno en la tercera etapa de polimerización se controla para obtener el contenido de etileno deseado de la segunda mezcla de copolímeros. Habitualmente, la segunda mezcla de copolímeros contiene del 4,5% al 15% en moles de unidades derivadas de etileno y del 88% al 95,5% en moles de unidades de propileno. De manera preferente, la segunda mezcla de copolímeros contiene del 5,0% al 9,0% en moles de unidades derivadas de etileno y del 91,0% al 95,0% en moles de unidades de propileno. El contenido de unidades de etileno en la segunda mezcla de copolímeros es mayor que el contenido de las unidades de etileno en la primera mezcla de copolímeros. De manera preferente, la proporción del contenido de unidades de etileno en la primera mezcla de copolímeros con respecto al contenido de las unidades de etileno en la segunda mezcla de copolímeros,  $C_{b1}/C_{b2}$ , en la que tanto  $C_{b1}$  como  $C_{b2}$  se expresan en % molar, es, como máximo, 0,96, tal como, como máximo, 0,95, de manera más preferente, como máximo, 0,90. Habitualmente, la proporción no es inferior a 0,5, tal como no inferior a 0,55 ó 0,6.

De manera preferente, la proporción  $C_{b1}/C_{b2}$  no es superior a 0,95 y la proporción  $MFR_{2,b2}/MFR_{2,b1}$  no es superior a 0,95; de manera más preferente, la proporción  $C_{b1}/C_{b2}$  no es superior a 0,95 y la proporción  $MFR_{2,b2}/MFR_{2,b1}$  no es superior a 0,90.

Tal como se ha descrito anteriormente para la primera mezcla de copolímeros, el contenido de etileno del tercer copolímero no puede medirse directamente. En su lugar, puede calcularse utilizando la ecuación 2 anterior. En este caso, el componente 1 es la primera mezcla de polímeros, el componente 2 es el tercer polímero y la mezcla final es

la segunda mezcla de polímeros. El contenido de las unidades de etileno en el tercer copolímero es del 10% al 40% en moles y el contenido de unidades de propileno del 60% al 90% en moles. De manera preferente, el contenido de unidades de etileno es del 15% al 30% en moles y el contenido de unidades de propileno del 70% al 85% en moles.

5 La proporción de etileno con respecto a propileno que se necesita para producir el contenido de etileno deseado en el polímero depende, entre otras cosas, del tipo de catalizador. Se utiliza una proporción molar de etileno con respecto a propileno de 100 mol/kmol a 350 mol/kmol.

10 La fracción de polímero soluble en xileno a 25°C en la segunda mezcla de polímeros no supera el 20% en peso, de manera preferente, no supera el 15% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en la segunda mezcla de polímeros es, como mínimo, del 2%, de manera preferente, como mínimo, del 3% en peso.

15 La segunda mezcla de polímeros comprende del 75% al 98% en peso de la primera mezcla de polímeros, de manera preferente, del 85% al 95% y del 2% al 25% en peso del tercer polímero, de manera preferente, del 5% al 15%. Tal como se ha descrito anteriormente, de manera preferente, la segunda mezcla de polímeros es una segunda mezcla de copolímeros y, de manera preferente, el primero, segundo y tercer polímeros son copolímeros.

20 La tercera etapa de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, tal como se ha descrito anteriormente.

### Extrusión

25 Cuando el polímero se ha retirado del reactor de polimerización, se somete a etapas de procedimiento para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procedimientos son bien conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de la presión, etapas de purga, etapas de extracción por arrastre, etapas de extracción y así sucesivamente. También son posibles combinaciones de diferentes etapas.

30 Según un procedimiento preferente, una parte de los hidrocarburos se extrae del polvo de polímero mediante la reducción de la presión. A continuación, el polvo se pone en contacto con vapor a una temperatura de 90°C a 110°C durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 3 horas. A continuación, el polvo se purga con gas inerte, tal como nitrógeno, durante un periodo de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20°C a 80°C.

35 Según otro procedimiento preferente, el polvo de polímero se somete a una reducción de presión, tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, se purga con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un periodo de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50°C a 90°C.

40 Las etapas de purga se llevan a cabo, de manera preferente, de manera continua en un lecho móvil establecido. El polímero se mueve en dirección descendente como un flujo de tipo pistón y el gas de purga, que se introduce en la parte inferior del lecho, fluye en dirección ascendente.

45 En los documentos WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 y GB-A-1272778 se dan a conocer procedimientos adecuados para eliminar hidrocarburos del polímero.

50 Después de la eliminación de los hidrocarburos residuales, el polímero se mezcla, de manera preferente, con aditivos, tal como es bien conocido en la técnica. Entre dichos aditivos se incluyen antioxidantes, estabilizantes del procedimiento, neutralizadores, agentes lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos, y así sucesivamente.

55 Las partículas de polímero se mezclan con aditivos y se extruyen en gránulos, tal como es conocido en la técnica. De manera preferente, se utiliza un extrusor de doble husillo corrotativo para la etapa de extrusión. Dichos extrusores son fabricados, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfeleiderer) y Japan Steel Works.

60 Las tuberías se fabrican según los procedimientos conocidos en la técnica, la mezcla de copolímeros que se ha extruido en gránulos, tal como se ha descrito anteriormente. De este modo, según un procedimiento preferente, la composición de polímero se extruye a través de una boquilla anular hasta un diámetro interno deseado, después de lo cual la composición de polímero se enfría.

65 El extrusor de tuberías funciona, de manera preferente, a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, debe evitarse la excesiva acumulación de calor. Son preferentes extrusores que tienen una proporción elevada de longitud con respecto a diámetro L/D de más de 15, de manera preferente, como mínimo, 20 y, en particular, como mínimo, 25. Los extrusores modernos habitualmente tienen una proporción L/D de aproximadamente 30 a 35.

La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla anular, la cual puede estar dispuesta en una configuración de alimentación por el extremo o lateral. Las boquillas de alimentación lateral a menudo están montadas con sus ejes paralelos al del extrusor, lo que requiere un giro en ángulo recto en la conexión al extrusor. La ventaja de las boquillas de alimentación lateral es que el mandril se puede extender a través de la boquilla y esto permite, por ejemplo, un fácil acceso para las tuberías de enfriamiento de agua al mandril.

Después de que la masa fundida de plástico sale de la boquilla, se calibra al diámetro correcto. En un procedimiento, el material extruido se dirige a un tubo de metal (manga de calibración). El interior del material extruido se presuriza de manera que se presiona el plástico contra la pared del tubo. El tubo se enfría mediante la utilización de una

Según otro procedimiento, se une una extensión enfriada por agua al extremo del mandril de la boquilla. La extensión está aislada térmicamente del mandril de la boquilla y es enfriada por el agua que circula a través del mandril de la boquilla. El material extruido se estira sobre el mandril que determina la forma de la tubería y la mantiene en esa forma durante el enfriamiento. Se hace fluir agua fría sobre la superficie exterior de la tubería para enfriar.

Según otro procedimiento, el material extruido que sale de la boquilla se dirige a un tubo que tiene una sección perforada en el centro. Se aspira un ligero vacío a través de la perforación para mantener la tubería contra las paredes de la cámara de dimensionamiento.

Después del dimensionamiento, la tubería se enfría, habitualmente en un baño de agua que tiene una longitud de aproximadamente 5 metros o más.

## Descripción de los procedimientos

### Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR, MFR<sub>2</sub>) se determinó según la norma ISO 1133 a 230°C bajo la carga de 2,16 kg.

En el presente documento, se supone que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> sigue la siguiente regla de mezcla (ecuación 1):

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0,0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0,0965})^{-\frac{1}{0,0965}} \quad (\text{ecuación 1})$$

en la que w es la fracción en peso del componente en la mezcla, MI es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

### Contenido de etileno

El contenido de etileno, es decir, el contenido de unidades de etileno en polímero de propileno, se midió mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. El área del pico de absorción de -CH<sub>2</sub>- (800 - 650 cm<sup>-1</sup>) se midió con el espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El procedimiento se calibró mediante los datos del contenido de etileno medidos mediante RMN de <sup>13</sup>C.

En el presente documento, se supone que el contenido de etileno sigue la regla de mezcla (ecuación 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{ecuación 2})$$

en la que C es el contenido de etileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

### Soluble en xileno

La cantidad de fracción de soluble en xileno se determinó según la norma ISO 16152. La cantidad de polímero que permanece disuelta a 25°C después del enfriamiento se indica como la cantidad de polímero soluble en xileno.

En el presente documento, se supone que el contenido de polímero soluble en xileno sigue la regla de mezcla (ecuación 4):

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (\text{ecuación 4})$$

en la que XS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

Resistencia al impacto de tipo Charpy

5 La NIS se determinó según la norma ISO 179-1eA:2000 sobre muestras con muescas en forma de V de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> a 0°C. Las muestras de ensayo se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V 60 TECH de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 (80 \* 10 x 4 mm<sup>3</sup>)

La temperatura de fusión fue de 200°C y la temperatura del molde fue de 40°C.

10 Productividad del catalizador

La productividad del catalizador se determinó como la cantidad de polímero producido en el procedimiento (en kg/h) dividida por la cantidad de catalizador introducida en el procedimiento (en g/h).

15 Módulo de flexión

El ensayo de flexión se llevó a cabo según el procedimiento de la norma ISO 178 mediante la utilización de muestras de ensayo moldeadas por inyección producidas según la norma EN ISO 1873-2 (80 \* 10 x 4 mm<sup>3</sup>).

20 El módulo de flexión se determinó a una velocidad de cruceta de 2 mm/min, la resistencia a la flexión a una velocidad de cruceta de 50 mm/min.

**EJEMPLOS**25 **Preparación del catalizador**

En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl<sub>2</sub> x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de TiCl<sub>4</sub> frío, mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. A continuación, se incrementó lentamente la temperatura de la suspensión hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de dietilhexilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se incrementó hasta 135°C durante 90 minutos y se dejó que la suspensión reposara durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de TiCl<sub>4</sub> y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó.

35 Prepolimerización con vinilciclohexano

Se añadieron trietil aluminio (TEAL), dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), catalizador, tal como se ha producido anteriormente, y vinilciclohexano (VCH), en aceite, por ejemplo, Technol 68, proporcionados en cantidades tales que la proporción Al/Ti fue de 3-4 mol/mol, Al/Do fue también de 3-4 mol/mol y la proporción en peso de VCH/catalizador sólido fue de 1:1. La mezcla se calentó hasta 60-65°C y se dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fue inferior a 1.000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite y catalizador fue del 10 al 20% en peso.

45 **Ejemplo 1**

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado que tenía un volumen de 45 dm<sup>3</sup> llenado con líquido a una temperatura de 33°C y a una presión de 53 bar. En el reactor se introdujo propileno, de manera que el tiempo promedio de residencia en el reactor fue de 0,3 horas, junto con 1,1 g/h de hidrógeno y 1,4 g/h de un catalizador de polimerización, preparado según el ejemplo de preparación del catalizador anterior, con trietil aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador externo, de manera que la proporción molar de TEA/Ti fue de aproximadamente 740 mol/mol y de TEA/DCPDMS fue de 13 mol/mol. La suspensión proveniente de este reactor de prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm<sup>3</sup> junto con 190 kg/h de propileno, 2,3 kg/h de etileno e hidrógeno, de manera que la proporción molar de hidrógeno con respecto a propileno fue de 0,53 mol/Kmol. El reactor de bucle se hizo funcionar a una temperatura de 72°C y a una presión de 53 bar. La velocidad de producción del copolímero de propileno fue de 28 kg/h, el contenido de etileno del copolímero fue del 3,1% en peso y el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> fue de 0,87 g/10 min.

60 La suspensión de polímero procedente del reactor de bucle se llevó directamente a un primer reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 80°C y a una presión de 29 bar. En el reactor se introdujeron propileno adicional, etileno e hidrógeno, así como nitrógeno como gas inerte, de manera que el contenido de propileno fue del 88% en moles, la proporción de etileno con respecto a propileno fue de 33 mol/kmol y la proporción de hidrógeno con respecto a propileno fue de 1,9 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 40 kg/h y el polímero extraído del reactor tenía un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,36 g/10 min y un contenido de etileno del 3,7% en peso. La separación del polímero producido en el reactor de bucle con respecto al polímero producido en el primer reactor de fase gaseosa fue de 41:59.

El polímero del primer reactor de fase gaseosa se llevó a un segundo reactor de fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 80°C y a una presión de 24 bar. En el reactor se introdujeron propileno adicional, etileno e hidrógeno, así como nitrógeno como gas inerte, de manera que el contenido de propileno fue del 76% en moles, la proporción de etileno con respecto a propileno fue de 50 mol/kmol y la proporción de hidrógeno con respecto a propileno fue de 0,47 mol/kmol. La velocidad de producción en el reactor fue de 4 kg/h y el polímero extraído del reactor tenía un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,27 g/10 min y un contenido de etileno del 4,0% en peso. La separación del polímero producido en el reactor de bucle y el primer reactor de fase gaseosa con respecto al polímero producido en el segundo reactor de fase gaseosa fue de 94:6.

El polímero extraído del reactor se mezcló con cantidades eficaces de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato cálcico. Además, se añadieron 5.000 ppm de Irganox 1030, 20.000 ppm de MB39 naranja y 2.000 ppm de CMB Verde 6028 a la composición, basándose en el peso del polímero. A continuación, la mezcla de polímero y aditivos se extruyó en gránulos utilizando un extrusor ZSK70 (producto de Coperion) en atmósfera de nitrógeno. La temperatura de fusión fue de 280°C y la SEI fue de 247 kWh/tonelada.

### Ejemplos 2 a 7

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que se modificaron las condiciones de funcionamiento en el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa, tal como se muestra en la tabla 1.

### Ejemplos comparativos 1 y 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que el procedimiento se desarrolló con las condiciones mostradas en la tabla 1 y que no se utilizó el segundo reactor de fase gaseosa.

Tabla 1: Condiciones de polimerización y algunas propiedades medidas del polímero

Ejemplo	ref1*	2	3	4	ref5*	6	7	EC1	EC2
Al/Ti	740	590	750	750	570	500	740		
Al/Don	13	13	14	13	14	14	14		
Temperatura de polimerización, °C	33	45	38	35	30	30	29	26	26
Temperatura en el reactor de bucle, °C	72	72	72	72	70	71	70	68	68
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el reactor de bucle, mol/kmol	0,53	0,52	0,74	0,49	0,59	0,52	2,0	0,14	0,15
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el reactor de bucle, mol/kmol	8,7	7,2	7,4	7,6	7,8	7,7	7,8	12,2	12,6
MFR <sub>2</sub> en el reactor de bucle, g/10 min	0,87	0,77	1,1	0,68	0,5	0,42	2,5	1,9	2,1
Contenido de C <sub>2</sub> en el reactor de bucle, % en peso (mol)	3,1 (4,6)	2,7 (4,0)	2,6 (3,9)	2,6 (3,9)	3,2 (4,7)	3,1 (4,6)	3,1 (4,6)	4,8 (7,0)	5,1 (7,5)
XS en el reactor de bucle, % en peso	5,1	ND	ND	ND	5,1	5,2	5,1	10	10
Temperatura en el GPR1, °C	80	80	80	80	80	80	80	70	70
Presión en el GPR1, Bar	29	29	20	20	20	20	22	27	27
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el GPR1, mol/kmol	1,9	2	1,9	1,7	2,1	1,4	2,5	15	15
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el GPR1, mol/kmol	33,3	33	31	33	34	34	35	20,1	20,2
MFR <sub>2</sub> en el GPR1, g/10 min	0,36	0,36	0,42	0,31	0,31	0,23	0,84	0,21	0,22
Contenido de C <sub>2</sub> en el GPR1, % en peso (mol)	3,7 (5,5)	3,4 (5,0)	3,1 (4,6)	3,3 (4,9)	3,3 (4,9)	3,6 (5,3)	3,6 (5,3)	3,8 (5,6)	4,0 (5,9)
XS en el GPR1, % en peso	4,5	6,3	5,0	ND	ND	6,5	5,5	ND	ND
Separación, bucle:gpr	41:59	34:66	41:59	42:58	47:53	52:48	50:50	65:35	67:33
Temperatura en el GPR2, °C	80	80	70	80	65	65	65	N/A	N/A
Presión en el GPR2, Bar	24	18	17	20	22	18	17	N/A	N/A
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el GPR2, mol/kmol	0,47	1,6	1,5	1,3	0,65	1,6	1,7	N/A	N/A
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en el GPR2, mol/kmol	50	175	295	105	50	175	175	N/A	N/A
MFR <sub>2</sub> final, g/10 min	0,27	0,28	0,33	0,26	0,25	0,19	0,61	0,21	0,22
Contenido de C <sub>2</sub> final, % en peso (mol)	4,0 (5,9)	5,1 (7,5)	5,4 (7,9)	4,2 (6,2)	3,7 (5,5)	4,9 (7,2)	4,5 (6,6)	3,8 (5,6)	4,0 (5,9)
XS final, % en peso	ND	ND	ND	8,1	5,3	11,6	9,1	7,4	7,4
Separación, (bucle+gpr1):gpr2	94:6	89:11	91:9	92:8	93:7	90:10	93:7	N/A	N/A
Productividad total del catalizador, kg PP/g cat	72	63	66	63	38	36	46	33	28

N/A = no aplicable; ND = no determinado;

\*ejemplo de referencia, no se encuentra dentro del alcance de las reivindicaciones

## ES 2 628 082 T3

Tabla 2: Las propiedades de los componentes del polímero

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	EC1	EC2
MFR <sub>2</sub> (1), g/10 min	0,87	0,77	1,1	0,80	0,50	0,50	2,5	0,13	0,14
MFR <sub>2</sub> (2), g/10 min*	0,20	0,25	0,23	0,18	0,21	0,12	0,31	0,55	0,6
MFR <sub>2</sub> (3), g/10 min*	0,007	0,05	0,04	0,04	0,008	0,04	0,02	-	-
C <sub>2</sub> (1), % en peso (mol)	3,1 (4,6)	2,7 (4,0)	2,6 (3,9)	3,0 (4,4)	3,2 (4,7)	3,1 (4,6)	3,1 (4,6)	4,8 (7,0)	5,1 (7,5)
C <sub>2</sub> (2), % en peso (mol)*	4,1 (6,0)	3,8 (5,6)	3,4 (5,0)	3,8 (5,6)	3,4 (5,0)	4,1 (6,0)	4,1 (6,0)	1,9 (2,8)	1,8 (2,7)
C <sub>2</sub> (3), % en peso (mol)*	9 (13)	19 (26)	29 (38)	15 (20)	9 (13)	17 (24)	19 (26)		
MFR <sub>2</sub> (gpr1)/MFR <sub>2</sub> (bucle)	0,41	0,47	0,38	0,46	0,62	0,55	0,34		
MFR <sub>2</sub> (gpr2)/MFR <sub>2</sub> (gpr1)	0,75	0,78	0,79	0,84	0,81	0,83	0,73		
C <sub>2</sub> (bucle)/C <sub>2</sub> (gpr1):	0,84	0,79	0,84	0,79	0,97	0,86	0,86		
C <sub>2</sub> (gpr1)/C <sub>2</sub> (gpr2)	0,93	0,67	0,57	0,79	0,89	0,73	0,80		

Los valores indicados con un \* están calculados

5

Tabla 3: Propiedades mecánicas de los polímeros

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	EC2
Impacto de tipo Charpy, kJ/m <sup>2</sup>	8,2	31	17	17	6,7	12	9,9	8,0
Módulo de flexión, MPa	1000	830	861	861	1029	843	894	790

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización, que comprende  
 5 (I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador de electrones interno; y  
 (II) un cocatalizador que comprende un alquilo de aluminio y, opcionalmente, un donador de electrones externo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:  
 (A) polimerizar de manera continua propileno, opcionalmente, junto con etileno, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, etileno en la primera  
 10 etapa de polimerización a una temperatura de 60° a 100°C y a una presión de 10 bar a 100 bar para producir un primer polímero de propileno y una primera mezcla de reacción líquida, en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,3 g/10 min a 5,0 g/10 min;  
 (B) extraer, de la primera etapa de polimerización, una corriente que comprende el primer polímero de propileno y pasarlo a una segunda etapa de polimerización;  
 15 (C) polimerizar de manera continua propileno en presencia de dicho primer polímero de propileno en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65°C a 100°C y a una presión de 10 bar a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y etileno, para producir una primera mezcla de polímeros de dicho primer polímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, comprendiendo dicha primera mezcla de polímeros del 30% al 60% en peso de dicho primer polímero y del 40 al 70% en peso de dicho segundo copolímero,  
 20 en la que la primera mezcla de polímeros tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min y un contenido de unidades de etileno del 2% al 12% en moles y en la que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha primera mezcla de polímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero y el contenido de unidades de etileno en dicha primera mezcla de polímeros es mayor que el contenido de unidades de etileno en dicho primer polímero;  
 (D) extraer una corriente que comprende la primera mezcla de polímeros de la segunda etapa de polimerización y pasarla a una tercera etapa de polimerización;  
 25 (E) polimerizar de manera continua propileno y etileno en presencia de la primera mezcla de polímeros en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65°C a 100°C, una proporción molar de etileno con respecto a propileno de 100 mol/kmol a 350 mol/kmol  
 30 y a una presión de 10 bar a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y el comonómero, para producir una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de polímeros y un tercer copolímero de propileno, en la que la segunda mezcla de copolímeros tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min y un contenido de unidades de etileno del 4,5% al 15% en moles; en la que la segunda mezcla de copolímeros comprende del 75% al 98% en peso de dicha primera mezcla de polímeros y del 2% al 25%  
 35 en peso de dicho tercer copolímero y en la que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la segunda mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha primera mezcla de polímeros y la proporción del contenido de unidades de etileno en la primera mezcla de polímeros con respecto al contenido de unidades de etileno en la segunda mezcla de copolímeros, expresados ambos en % molar, está en el intervalo de 0,50 a 0,96;  
 (F) extraer una corriente que comprende la segunda mezcla de copolímeros de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar la segunda mezcla de copolímeros con aditivos; y  
 40 (G) extruir la segunda mezcla de polímeros en gránulos.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el primer polímero es un copolímero de propileno y etileno y en el que el primer polímero contiene del 0,1% al 6% molar de unidades derivadas de etileno.  
 45
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la primera mezcla de polímeros es una mezcla de copolímeros de propileno y etileno y en el que la primera mezcla de copolímeros tiene un contenido de etileno del 2% al 12% molar.
- 50 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle como una etapa de polimerización en suspensión.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el reactor de bucle funciona a una temperatura en el intervalo de 60°C a 75°C.  
 55
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda y tercera etapas de polimerización se llevan a cabo en reactores de fase gaseosa.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que los reactores de fase gaseosa funcionan a una temperatura en el intervalo de 65°C a 85°C.  
 60
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que la primera etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle como una etapa de polimerización en suspensión y la corriente en suspensión, que comprende el primer polímero y la primera mezcla de reacción líquida extraída del reactor de bucle, se hace pasar al reactor de fase gaseosa de la segunda etapa de polimerización.  
 65

- 5 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera mezcla de copolímeros con respecto al índice de fluidez  $MFR_2$  del primer copolímero,  $MFR_{2,b1}/MFR_{2,1}$ , tiene un valor no superior a 0,8, de manera preferente, no superior a 0,7 y, de manera más preferente, no superior a 0,6.
- 10 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que la proporción del contenido de etileno del primer copolímero con respecto al contenido de etileno de la primera mezcla de copolímeros, ambos expresados en % molar,  $C_1/C_{b1}$ , no es superior a 0,98, de manera más preferente, no es superior a 0,9 y, de manera especialmente preferente, no es superior a 0,85.
- 15 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del índice de fluidez  $MFR_2$  de la segunda mezcla de copolímeros con respecto al índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera mezcla de polímeros,  $MFR_{2,b2}/MFR_{2,b1}$ , tiene un valor no superior a 0,95 y, de manera preferente, no superior a 0,90.
- 20 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que la proporción del contenido de unidades de etileno en la primera mezcla de copolímeros con respecto al contenido de unidades de etileno en la segunda mezcla de copolímeros, ambos expresados en % en moles,  $C_1/C_{b1}$ , está dentro del intervalo de 0,55 a 0,95, de manera preferente, de 0,6 a 0,9.
- 25 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente sólido del catalizador de polimerización comprende un componente de metal de transición que comprende magnesio, titanio y halógeno, y un componente polimérico que comprende un polímero de un compuesto de vinilo de la fórmula  $CH_2=CH-CHR_6R_7$ , en la que  $R_6$  y  $R_7$  juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 elementos o, de manera independiente, representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.
- 30 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que el compuesto de vinilo de la fórmula  $CH_2=CH-CHR_6R_7$  es vinilciclohexano o 3-metil-1-buteno.
- 35 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de unidades de etileno en el tercer copolímero es del 10% al 40% en moles y el contenido de unidades de propileno es del 60% al 90% en moles.
16. Procedimiento para fabricar tuberías, que comprende las etapas de:  
 - polimerizar propileno en el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15; y  
 - extruir el polímero a una tubería.