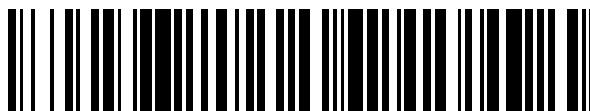


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 593**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (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 13002096 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** EP 2796472

54 Título: **Procedimiento de dos fases de producción de composiciones de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

ES 2 632 593 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 de dos fases de producción de composiciones de polipropileno

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de polímeros de propileno. Especialmente, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento de producción de copolímeros de propileno que tienen una amplia distribución de pesos moleculares. En particular, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento de polimerización de propileno con comonomeros en dos fases. Los polímeros resultantes son muy adecuados para producir tuberías.

**Problema a resolver**

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

20 Dichos procedimientos presentan una desventaja, ya que para algunos catalizadores de polimerización, la actividad del catalizador se reduce cuando la polimerización se lleva a cabo a una baja concentración de hidrógeno. En ese caso, puede ser necesario hacer funcionar los reactores a un ritmo de producción inferior al que sería posible con el fin de alcanzar un contenido deseado del componente de alto peso molecular en el polímero. Esto conduce a una pérdida económica.

25 Además, cuando el polímero que contiene el catalizador activo es transferido a la segunda fase de polimerización donde está presente hidrógeno en alta concentración, entonces la actividad del catalizador aumenta y puede ser necesario emprender etapas de reducción de la actividad, tal como alimentando retardantes de actividad en la segunda fase de polimerización.

30 También es conocido producir el copolímero de bajo peso molecular en la primera etapa de polimerización y el copolímero de alto peso molecular en la etapa de polimerización posterior. Dicho proceso se da a conocer en los ejemplos 4 y 13 del documento WO-A-1997040080. La desventaja de dicho proceso es que requiere una etapa de retirada de hidrógeno, tal como una etapa de retirada por flujos de vapor (*flashing*), entre la primera y la segunda fases de polimerización. En caso contrario, puede no ser posible alcanzar las propiedades deseadas del polímero final.

35 También es conocido hacer funcionar el proceso mencionado anteriormente sin etapa de retirada por flujos de vapor, tal como se realizó en los ejemplos 2 y 3 del documento WO-A-1999016797. El polímero resultante presentaba un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de más de 2 g/10 min, sin embargo, lo que lo hace inadecuado para aplicaciones de tuberías.

40 El documento EP 2 535 372 da a conocer un proceso para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta modificado con KCH (ejemplos IE7 e IE8). El intervalo de MFR<sub>2</sub> de la mezcla de copolímero es mayor que el de la mezcla de copolímero obtenida mediante el proceso de la presente invención.

45 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, superar los problemas de los procesos de la técnica anterior y dar a conocer un proceso que permita la producción de composiciones de copolímero de propileno adecuadas para fabricar tuberías. Especialmente, el objetivo es dar a conocer un proceso que tiene economía de producción mejorada, lo que permite la producción de composiciones de polipropileno adecuadas para la fabricación de tuberías. El proceso, según la presente invención, presenta un rendimiento incrementado y/o una productividad mejorada de catalizador en comparación con procesos de la técnica anterior.

**Características de la invención**

55 Tal como se ve desde un aspecto, la presente invención da a conocer un proceso para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización que comprende (I) un componente 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 alquilaluminio y, opcionalmente, un donador de electrones externo, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

60 (A) introducir de forma continua corrientes de propileno, un comonomero seleccionado entre el grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10, hidrógeno y dicho catalizador de polimerización en un reactor de bucle a una temperatura de 65 a 100°C y una presión de 25 a 100 bar para producir una suspensión de partículas de un primer copolímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 3,0 g/10 min y un contenido de unidades de comonomero del 0,1 al 6% molar en una primera mezcla de reacción;

65

(B) extraer de forma continua una corriente de suspensión de dicho reactor de bucle, comprendiendo dicha corriente de suspensión dichas partículas del primer copolímero de propileno, comprendiendo además dichas partículas dicho catalizador de polimerización, y hacer pasar la corriente de suspensión al interior de a reactor de fase gaseosa;

5 (C) introducir de forma continua corrientes de propileno, un comonomero seleccionado entre el grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10 y, opcionalmente, hidrógeno en dicho reactor de fase gaseosa a una temperatura de 65 a 100°C y una presión de 10 a 40 bar para producir partículas que comprenden una mezcla de copolímeros de dicho primer copolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, teniendo dicha mezcla de copolímeros un contenido de unidades de comonomero del 2 al 12% molar y un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 0,4 g/10 min; en el  
10 que dicha mezcla de copolímeros comprende del 30 al 60% en peso de dicho primer copolímero y del 40 al 70 % en peso de dicho segundo copolímero, y en el que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicho primer copolímero y el contenido de unidades de comonomero en dicha mezcla de copolímeros es mayor que el contenido de unidades de comonomero en dicho primer copolímero;

15 (D) extraer de forma continua una corriente que comprende dicha mezcla de copolímeros de dicho reactor de fase gaseosa;

(E) retirar hidrocarburos de dicha corriente para producir una corriente de polímero con contenido reducido de hidrocarburos y, opcionalmente, introducir aditivos en la mezcla de copolímeros;

20 (F) extrudir dicha mezcla de copolímeros en gránulos.

Tal como se ve desde otro aspecto, la presente invención da a conocer un proceso para producir una tubería que comprende las etapas de:

25 (1) producir una composición polimérica de propileno, según el proceso tal como se ha descrito anteriormente;

(2) extrudir dicha composición polimérica de propileno en una tubería.

### 30 Descripción detallada

Incluso aunque la presente invención se refiere a un proceso de dos fases para producir composiciones de polipropileno, debe entenderse que el proceso puede contener fases de polimerización adicionales a las dos fases dadas a conocer anteriormente. Puede contener fases de polimerización adicionales, tales como una fase de prepolimerización, siempre que el polímero producido en dichas fases adicionales no influya sustancialmente en las propiedades del polímero. Además, una o ambas de las dos fases de polimerización dadas a conocer anteriormente pueden llevarse a cabo como dos o más subfases, siempre que el polímero producido en cada dicha subfase así como su mezcla coincida con la descripción del polímero para la fase respectiva. Sin embargo, es preferente llevar a cabo cada una de la primera y la segunda fase de polimerización como una única fase de polimerización con el fin de impedir que el proceso se vuelva innecesariamente complejo. Por lo tanto, en la realización más preferente, el proceso de polimerización consiste en dos fases de polimerización que pueden estar precedidas por una fase de prepolimerización.

45 La presente invención se refiere a la producción de copolímeros de propileno y un comonomero seleccionado entre el grupo que comprende etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Preferentemente, el comonomero se selecciona entre el grupo de etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. De forma especialmente preferente, el comonomero es etileno.

#### 50 Catalizador

La polimerización se lleva a cabo en presencia de catalizador de tipo Ziegler-Natta, el último es, en particular, preferente.

55 Un catalizador de tipo Ziegler-Natta habitualmente utilizado en la presente invención para 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 comprenden habitualmente, además de un componente metal de transición sólido (como Ti), uno o más cocatalizadores así como uno o más donadores externos como agente de estereorregulación.

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

65 El componente de metal de transición sólido también comprende un donador de electrones (donador de electrones interno). Son donadores de electrones internos adecuados, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, como

ftalatos, citraconatos, y succinatos. También pueden utilizarse compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno.

El cocatalizador utilizado en combinación con el compuesto de metal de transición habitualmente comprende un compuesto de alquilaluminio. El compuesto de alquilaluminio es, preferentemente, trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutil aluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. El trietilaluminio es un compuesto de alquilaluminio especialmente preferente. El alquilaluminio se introduce, preferentemente, para llegar a una relación deseada de aluminio respecto a titanio. Las relaciones adecuadas dependen del catalizador y están dentro del intervalo de 30 a 1.000 mol/mol, tal como 50 a 800 mol/mol.

Preferentemente, el catalizador también comprende un donador de electrones externo. Los donadores de electrones adecuados conocidos en la técnica incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Los donadores externos de tipo silano son habitualmente compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR<sub>2</sub>, que tienen silicio como átomo central, y R es un alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono son conocidos en la técnica. Los compuestos de organosilano son donantes externos preferentes, con dicitolopentildimetoxisilano y ciclohexilmetildimetoxisilano siendo especialmente preferentes. El compuesto de organosilano se introduce habitualmente para mantener una relación molar deseada entre alquilaluminio y el compuesto de silano, tal como Al/Ti de 3 a 20 mol/mol o de 4 a 15 mol/mol.

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, US 4657882.

El catalizador se modifica, preferentemente, prepolimerizando un compuesto de vinilo en presencia del catalizador, de modo que el catalizador modificado contenga hasta 5 gramos de prepolímero por gramo de componente catalizador sólido. Preferentemente, el compuesto de vinilo es de 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> conjuntamente forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros o representan, independientemente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente, el compuesto de vinilo es vinilciclohexano o 3-metil-1-buteno. De forma especialmente preferente, el catalizador contiene de 0,1 a 2 gramos de poli(vinilciclohexano) o poli(3-metil-1-buteno) por un gramo de componente 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.

#### Prepolimerización

En una realización preferente, la primera fase de polimerización viene precedida por una fase de prepolimerización. La prepolimerización se lleva a cabo de manera continua como polimerización en suspensión a granel el propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad secundaria de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en su interior. Preferentemente, 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 a 60°C, preferentemente, de 10 a 50°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener a 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 se da a conocer, entre otros, en el documento GB 1580635.

En la etapa de prepolimerización también es posible alimentar comonómeros en la fase de prepolimerización. Ejemplos de comonómeros adecuados son etileno o alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Son comonómeros especialmente adecuados etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o sus mezclas.

#### Primera fase de polimerización

En una primera fase de polimerización, se produce un primer copolímero de propileno. Esto se realiza introduciendo un catalizador de polimerización, opcionalmente, a través de la fase de prepolimerización, tal como se ha dado a conocer anteriormente, en la primera fase de polimerización junto con una primera mezcla de monómeros que contiene propileno y un comonómero seleccionado entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. El contenido de los comonómeros está controlado para obtener un contenido deseado de unidades de comonómero en el primer copolímero. El primer copolímero contiene del 0,1 al 6% en moles de unidades derivadas

del comonómero y del 94 al 99,9% en moles de unidades de propileno. Preferentemente, el primer copolímero contiene del 0,5 al 5% en moles de unidades derivadas del comonómero y del 95 al 99,5% en moles de unidades de propileno.

5 El primer copolímero producido en la primera fase de polimerización tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  de 0,3 a 3,0 g/10 min. Preferentemente, el índice de fluidez  $MFR_2$  del primer copolímero es de 0,35 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 sería necesaria una elevada cantidad de hidrógeno para alcanzar el índice de fluidez y una etapa de separación para retirar hidrógeno sería necesaria. En caso contrario, no sería posible alcanzar el índice de fluidez deseado en la segunda fase de polimerización. Por otro lado, un índice de fluidez del primer copolímero demasiado bajo conduciría a una distribución de peso molecular insuficientemente estrecha y, por lo tanto, propiedades del polímero inaceptables.

15 El primer copolímero producido en la primera fase de polimerización es semicristalino y no amorfo. Por lo tanto, presenta una fracción sustancial que no es soluble en xileno a 25°C. El primer copolímero, preferentemente, tiene un contenido de fracción soluble en xileno a 25°C del 0,1 al 10% en peso, preferentemente, del 1 al 8% en peso.

20 La polimerización en la primera zona de polimerización se lleva a cabo en suspensión en un reactor de bucle. Por esta razón, las expresiones "primera fase de polimerización" y "reactor de bucle" pueden usarse de forma intercambiable en el contexto de la presente invención. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactantes desde el fluido al interior de las partículas. En reactores de bucle, la suspensión se hace circular con una velocidad elevada a lo largo de una tubería cerrada usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son bien conocidos en la técnica 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.

25 La polimerización de suspensión es, preferentemente, una llamada polimerización a granel. Por "polimerización a granel" se entienden 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 un experto en la materia, los monómeros utilizados en la producción comercial no son nunca puros sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta el 5% de propano como una impureza. A medida que el propileno se consume en la reacción y también se recicla desde el efluente de reacción de vuelta 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 diferentes del monómero. Debe entenderse, sin embargo, que dicho proceso de polimerización aún está dentro del significado de "polimerización a granel", tal como se ha definido anteriormente.

30 La temperatura en la polimerización de suspensión es de 65 a 100°C, en particular de 65 a 95°C y, más preferentemente, de 70 a 95°C. La presión es de 1 a 150 bar, preferentemente, de 10 a 100 bar.

35 La suspensión puede ser extraída del reactor de forma continua o de forma intermitente. Una manera preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación donde se permite que la concentración de sólidos de la suspensión aumente antes de extraer 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 puede combinarse con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

40 En la fase de polimerización de suspensión, otros componentes también se introducen, tal como es conocido en la técnica. Por lo tanto, se utiliza hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. Aditivos de proceso, tales como un agente antiestático, pueden introducirse en el reactor para facilitar un funcionamiento estable del proceso.

45 La alimentación de hidrógeno se ajusta habitualmente para mantener una relación constante de hidrógeno respecto a propileno dentro del reactor de bucle. La relación se mantiene a un valor tal que el índice de fluidez  $MFR_2$  del primer copolímero esté en el valor deseado. Mientras que el valor real de la relación de hidrógeno respecto a propileno requerida depende, entre otros, del catalizador y las condiciones de polimerización, se ha descubierto que, cuando la relación está en el intervalo de 0,15 a 3,0 mol/kmol (o, mol/1000 mol), preferentemente, de 0,15 a 2,0 mol/kmol, se han obtenido buenos resultados.

50 La alimentación de comonómero se ajusta habitualmente para mantener una relación constante de comonómero respecto a propileno dentro del reactor de bucle. La relación se mantiene a un valor tal que el contenido de comonómero del primer copolímero esté en el valor deseado. Mientras que el valor real de la relación de comonómero respecto a propileno requerido depende, entre otros, del catalizador, el tipo de comonómero y las condiciones de polimerización, se ha descubierto que cuando la relación está dentro del intervalo de 0,2 a 20 mol/kmol, preferentemente, de 1 a 10 mol/kmol se han obtenido buenos resultados.

Según la presente invención, la suspensión se lleva a cabo directamente en la fase de polimerización en fase gaseosa. Por "directamente" se entiende que la suspensión se introduce desde el reactor de bucle en el reactor de fase gaseosa sin una etapa de retirada por flujos de vapor (*flashing*) entre la suspensión y las fases de polimerización en fase gaseosa para retirar, como mínimo, una parte de la mezcla de reacción del polímero. De este modo, sustancialmente toda la corriente de suspensión extraída de la primera fase de polimerización se hace pasar a la segunda fase de polimerización. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684. Sin embargo, está dentro del alcance de la presente invención tomar pequeñas muestras o corrientes de muestra del polímero o de la fase fluida o de ambos para analizar el polímero y/o la composición de la mezcla de reacción. Tal como es entendido por el experto en la materia, el volumen de dicha corriente de muestra es pequeño en comparación con la corriente de suspensión total extraída del reactor de bucle y habitualmente mucho menor del 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.

#### Segunda fase de polimerización

En la segunda fase de polimerización, se forma una mezcla de copolímeros que comprende el primer copolímero y un segundo copolímero. Esto se realiza introduciendo las partículas del primer copolímero, que contienen catalizador activo dispersado en su interior, junto con propileno y comonómero adicionales en la segunda fase de polimerización. Esto hace que el segundo copolímero se forme sobre las partículas que comprenden el primer copolímero. La segunda fase de polimerización se lleva a cabo en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. Por esta razón, las expresiones "segunda fase de polimerización" y "reactor de fase gaseosa" pueden utilizarse de forma intercambiable en el contexto de la presente invención.

El comonómero se selecciona entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. El comonómero utilizado en la segunda fase de polimerización puede ser el mismo comonómero o diferente del utilizado en la primera fase de polimerización. Preferentemente, se utiliza el mismo comonómero en la primera y la segunda fases de polimerización. De forma especialmente preferente, el comonómero es etileno.

También en la segunda fase de polimerización, el contenido del comonómero está controlado para obtener el contenido de comonómero deseado de la mezcla de copolímeros. La mezcla de copolímeros contiene del 2 al 12% en moles de unidades derivadas del comonómero y del 88 al 98% en moles de unidades de propileno. Preferentemente, la mezcla de copolímeros contiene del 4 al 10% en moles de unidades derivadas del comonómero y del 90 al 96% en moles de unidades de propileno. Además, el contenido de comonómero de la mezcla de copolímeros es mayor que el contenido de comonómero del primer copolímero. Preferentemente, la relación del contenido de comonómero del primer copolímero respecto al contenido de comonómero de la mezcla de copolímeros (ambos expresados en % molar),  $C_1/C_b$ , no es mayor que 0,95, más preferentemente, no mayor que 0,9 y de forma especialmente preferente no mayor que 0,8. Habitualmente, la relación es, como mínimo, 0,1.

El segundo copolímero producido en la segunda fase de polimerización es semicristalino y no amorfo. Por lo tanto, tiene una fracción sustancial que no es soluble en xileno a 25°C. La mezcla de copolímeros, preferentemente, tiene un contenido de fracción soluble en xileno del 2 al 15% en peso, preferentemente, del 3 al 10% en peso.

El índice de fluidez  $MFR_2$  de la mezcla de copolímeros es de 0,05 a 0,4 g/10 min. Preferentemente, el índice de fluidez  $MFR_2$  de la mezcla de copolímeros es de 0,07 a 0,4 g/10 min, más preferentemente, de 0,1 a 0,4 g/10 min. Además, el índice de fluidez de la mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez del primer copolímero. Preferentemente, la relación del índice de fluidez de la mezcla de copolímeros respecto al índice de fluidez del primer copolímero,  $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$ , tiene un valor de no mayor que 0,8, más preferentemente, no mayor que 0,6 y en particular no mayor que 0,5.

Preferentemente la relación  $C_1/C_b$  no es mayor que 0,95 y la relación  $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$  no es mayor que 0,8; más preferentemente, la relación  $C_1/C_b$  no es mayor que 0,9 y la relación  $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$  no es mayor que 0,6; y en particular la relación  $C_1/C_b$  no es mayor que 0,8 y la relación  $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$  no es mayor que 0,5.

Tal como es bien conocido en la técnica, el índice de fluidez  $MFR_2$  del segundo copolímero producido en la segunda fase de polimerización no puede medirse directamente, dado que el segundo copolímero no puede aislarse a partir de la mezcla de copolímeros. Sin embargo, conociendo las fracciones de peso de los primer y segundo copolímeros en la mezcla de copolímeros y los índices de fluidez del primer copolímero y la mezcla de copolímeros, es posible calcular el  $MFR_2$  del segundo copolímero. Esto puede hacerse utilizando la ecuación

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

en la que  $w$  es la fracción de 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. Calculando el  $MFR_2$  del segundo

copolímero, puede descubrirse que está dentro del intervalo de 0,01 a 0,3 g/10 min, preferentemente, de 0,03 a 0,15 g/10 min.

5 Tampoco el contenido de comonómero del segundo copolímero puede medirse directamente. Sin embargo, utilizando la regla de mezcla estándar, puede calcularse a partir del contenido de comonómeros de la mezcla de copolímeros y el primer copolímero.

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

10 en la que C es el contenido de comonómero en % en peso, w es la fracción de 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. Puede descubrirse, entonces que el segundo copolímero contiene, preferentemente, del 4 al 12% en moles de unidades derivadas del comonómero y del 88 al 96% en moles de unidades de propileno. Más preferentemente, el segundo copolímero contiene del 4 al 10% en moles de unidades derivadas del comonómero y del 90 al 96% en moles de unidades de propileno.

15 Tal como es bien conocido por el experto en la materia, el contenido de comonómero en peso en un copolímero binario puede convertirse en el contenido de comonómero en moles utilizando la siguiente ecuación

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{ec. 3})$$

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

25 El contenido del polímero soluble en xileno en el segundo copolímero no puede medirse directamente. El contenido puede estimarse, sin embargo, utilizando la regla de mezcla estándar:

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

30 en la que XS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción de peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Habitualmente puede descubrirse que el segundo copolímero tiene un contenido de polímero soluble en xileno no mayor que el 20% en peso, preferentemente, no mayor que el 15% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en el segundo copolímero es, como mínimo, el 1%, preferentemente, como mínimo, el 5% en peso.

35 La mezcla de copolímeros, preferentemente, comprende del 35 al 60% en peso del primer copolímero y del 40 al 65% en peso del segundo copolímero.

40 Cuando toda la corriente de suspensión desde la primera fase de polimerización se introduce en la segunda fase de polimerización, entonces cantidades sustanciales de propileno, comonómero e hidrógeno se introducen en la segunda fase de polimerización junto con el polímero. Sin embargo, esto generalmente no es suficiente para mantener concentraciones de propileno y comonómero deseadas en la segunda fase de polimerización. Por lo tanto, propileno y comonómero adicionales se introducen habitualmente en la segunda fase de polimerización. Estos se introducen para mantener una concentración de propileno deseada y para alcanzar una relación deseada de comonómero respecto a propileno en el gas de fluidización. Incluso aunque la relación real de comonómero respecto a monómero que es necesaria para alcanzar el contenido deseado de comonómero en el polímero depende del catalizador utilizado en el proceso, la composición de alimentaciones de monómero y comonómero se ajusta de forma adecuada, de modo que el gas de fluidización tenga una relación de etileno respecto a propileno de aproximadamente 10 a 100 mol/kmol (o, mol/1.000 mol), preferentemente, de 15 a 70 mol/kmol. Se ha descubierto que dichas relaciones dan buenos resultados para algunos catalizadores.

50 A menudo es necesario introducir hidrógeno adicional en la segunda fase de polimerización para controlar el índice de fluidez de la mezcla de copolímeros. De forma adecuada, la alimentación de hidrógeno está controlada para mantener una relación de hidrógeno respecto a propileno constante en el gas de fluidización. La relación real depende del catalizador. Se han obtenido buenos resultados manteniendo la relación dentro del intervalo de 0,1 a 3 mol/kmol, preferentemente, de 0,2 a 2 mol/kmol.

55 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 hacia arriba. El reactor habitualmente contiene un lecho

fluidizado que comprende las partículas de polímero crecientes que comprenden el catalizador activo, teniendo dicho lecho fluidizado su base por encima de una rejilla de fluidización.

5 El lecho de polímero se fluidiza con ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, uno o más comonómeros eventuales, controladores del crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena eventuales, tales como hidrógeno, y un gas inerte eventual. 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 es distribuido uniformemente por el área superficial de 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 documentos US-A-4933149 y EP-A-684871. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente puede añadirse de forma continua en el gas de fluidización para compensar pérdidas causadas, entre otras, por reacción o extracción del producto.

15 Desde la cámara de entrada, el flujo de gas se hace pasar hacia arriba a través de una rejilla de fluidización al interior del lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área de sección transversal del lecho. Algunas veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas que barrerá a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Una visión de conjunto se da en el documento Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

20 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, dado que, de lo contrario, no se produciría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser menor que la velocidad de transporte, dado que, de lo contrario, todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. La porosidad del lecho es entonces habitualmente menor de 0,8, preferentemente, menor de 0,75 y, más preferentemente, menor de 0,7. Generalmente, la porosidad del lecho es, como mínimo, 0,6. Una visión de conjunto se da, entre otros en el documento Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986 en los capítulos 2.4 y 2.5 (páginas 17-18)) así como en los capítulos 7.3 a 7.5 (páginas 169-186, especialmente figura 7.21 en la página 183).

30 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 del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas es calentado por el calor de la reacción.

35 El gas de fluidización que no reaccionó se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de la reacción. El gas se enfría a una temperatura que es menor que la del lecho para impedir que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura donde una parte de él se condensa. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción son vaporizadas. El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de funcionamiento se denomina modo condensado y variaciones del mismo se dan a conocer, 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 a la corriente de gas reciclado, tal como se da a conocer en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que son, como mínimo, parcialmente condensados en el enfriador.

45 El gas es comprimido y reciclado, a continuación, al interior de la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactantes frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la extracción del producto. Es conocido, en general, analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real se determina mediante las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

50 El producto polimérico puede extraerse del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También pueden usarse 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.

55 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una llamada zona de desprendimiento. En dicha zona, el diámetro del reactor se incrementa para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que son transportadas desde el lecho con el gas de fluidización sedimenten de vuelta en el lecho.

60 El nivel del lecho puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse a lo largo de toda la longitud del reactor y el nivel del lecho puede calcularse basándose en los valores de diferencia de presión. Dicho cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible utilizar sensores ultrasónicos o sensores radiactivos. Con estos procedimientos pueden obtenerse niveles instantáneos, que, por supuesto, pueden promediarse, a continuación, a lo largo del tiempo para obtener un nivel del lecho promediado en el tiempo.



También pueden introducirse uno o más agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa, si fuera necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y procedimientos para utilizarlos 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. Estos son, habitualmente, compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

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

10 Habitualmente, se hace funcionar el reactor de polimerización de lecho fluidizado a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferentemente, de 65 a 90°C. La presión es de forma adecuada de 10 a 40 bar, preferentemente, de 15 a 30 bar.

### Extrusión

15 Cuando el polímero ha sido retirado del reactor de polimerización es sometido a etapas del proceso para retirar hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procesos son bien conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de la presión, etapas de purga, etapas de eliminación, etapas de extracción y así sucesivamente. Además, son posibles combinaciones de diferentes etapas.

20 Según un proceso preferente, una parte de los hidrocarburos se retiran del polvo de polímero reduciendo la presión. El polvo se pone en contacto, a continuación, con vapor a una temperatura de 90 a 110°C durante un periodo de 10 minutos a 3 horas. Seguidamente, el polvo es purgado con gas inerte, tal como nitrógeno, durante un periodo de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20 a 80°C.

25 Según otro proceso preferente, el polvo de polímero es sometido a una reducción de presión tal como se ha descrito anteriormente. Seguidamente, es purgado con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un periodo de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50 a 90°C.

30 Las etapas de purga se llevan a cabo, preferentemente, de forma continua en un lecho móvil sedimentado. El polímero se mueve hacia abajo como un flujo de pistón y el gas de purga, que se introduce en la parte inferior del lecho, fluye hacia arriba.

35 Procesos adecuados para retirar hidrocarburos del polímero se dan a conocer en los documentos WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 y GB-A-1272778.

Después de la retirada de hidrocarburos residuales, el polímero se mezcla, preferentemente, con aditivos tal como es bien conocido en la técnica. Dichos aditivos incluyen antioxidantes, estabilizantes de proceso, neutralizadores, agentes lubricantes, agentes nucleantes, pigmentos y demás.

40 El polímero se extruye, a continuación, a gránulos tal como es conocido en la técnica. Preferentemente, se utiliza una extrusora de doble tornillo corrotativa para la etapa de extrusión. Dichas extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfleiderer) y Japan Steel Works.

45 Se producen tuberías según los procedimientos conocidos en la técnica, con la mezcla de copolímeros que ha sido extrudida en gránulos, tal como se ha dado a conocer anteriormente. Por lo tanto, según un procedimiento preferente, la composición polimérica se extruye a través de una boquilla anular a un diámetro interno deseado, después de lo cual la composición polimérica se enfría.

50 La extrusora de tuberías, preferentemente, funciona a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, debe evitarse una acumulación de calor excesiva. Las extrusoras que tienen una relación de longitud respecto a diámetro L/D elevada de más de 15, preferentemente, de, como mínimo, 20 y en particular de, como mínimo, 25 son preferentes. Las extrusoras modernas habitualmente tienen una relación L/D de aproximadamente 30 a 35.

55 El fundido de polímero se extruye a través de una boquilla anular, que puede disponerse como configuración de alimentación en el extremo o alimentación lateral. Las boquillas de alimentación lateral están montadas a menudo con su eje paralelo al de la extrusora, requiriendo un giro en ángulo recto en la conexión a la extrusora. La ventaja de las boquillas de alimentación lateral es que el mandril puede extenderse a través de la boquilla y esto permite, por ejemplo, fácil acceso para tuberías de agua de refrigeración al mandril.

60 Después de que el fundido de plástico abandona la boquilla, éste es calibrado al diámetro correcto. En un procedimiento, el extrudido es dirigido a un tomo de metal (manguito de calibración). El interior del extrudido es presurizado de modo que el plástico sea presionado contra la pared del tubo. El tubo se enfría utilizando una camisa o haciendo pasar agua fría sobre él.

65 Según otro procedimiento una extensión refrigerada con agua se une al extremo del mandril de la boquilla. La extensión está aislada térmicamente del mandril de la boquilla y es refrigerada mediante agua que circula a través

del mandril de la boquilla. El extrudido es arrastrado sobre el mandril, lo que determina la forma de la tubería y la mantiene en forma durante la refrigeración. Se hace fluir agua fría sobre la superficie exterior de la tubería para refrigeración.

5 Según otro procedimiento más, el extrudido que abandona la boquilla es dirigido al interior de un tubo que tiene una sección perforada en el centro. Un ligero vacío es arrastrado a través de la perforación para sujetar la tubería contra las paredes de la cámara de dimensionamiento.

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

#### Beneficios de la invención

15 Tal como se ha descrito anteriormente, el proceso de la presente invención es capaz de producir materiales de tubería de polipropileno de alta calidad eficiente y económicamente. Se le puede hacer funcionar sin dificultad y con actividad equilibrada del catalizador en ambos reactores. Se ha descubierto que cuando los componentes de polímero producidos en cada reactor están diseñados tal como se ha definido anteriormente, entonces las propiedades del polímero deseadas pueden alcanzarse incluso aunque no tenga lugar retirada de hidrógeno entre los reactores de bucle y de fase gaseosa. Sorprendentemente, el hidrógeno que se hizo pasar desde la primera fase de polimerización hasta la segunda fase de polimerización no altera la polimerización en la segunda fase de polimerización.

#### **Descripción de 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.

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

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

En la que w es la fracción de 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 comonomero

40 El contenido de etileno, es decir, el contenido de unidades de etileno en polímero de propileno se midió mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se preparó una película fina de la muestra (grosor 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 un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. El procedimiento se calibró mediante datos de contenido de etileno medidos mediante RMN de <sup>13</sup>C.

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

$$45 \quad C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{ec. 2})$$

En la que C es el contenido de comonomero en % en peso, w es la fracción de 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

50 La cantidad de fracción soluble en xileno se determinó según la norma ISO 16152. La cantidad de polímero que permanece disuelto a 25°C después de la refrigeración viene dada como la cantidad de polímero soluble en xileno.

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

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

En la que XS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción de 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.

60

Módulo de flexión

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

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

Ensayo de presión de la tubería

El rendimiento en ensayo de presión se midió según la norma ISO 1167. En este ensayo, una muestra es expuesta a tensión circunferencial (tangencial) constante de 16 MPa a una temperatura elevada de 20°C en agua en agua o 4,9 MPa a una temperatura de 95°C en agua en agua. Se registra el tiempo en horas hasta el fallo. Los ensayos se realizaron en tuberías producidas en equipo de extrusión de tuberías convencional, teniendo las tuberías un diámetro de 32 mm y un grosor de la pared de 3 mm.

**Ejemplos****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 a 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, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente a 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135°C durante 90 minutos y se dejó reposar a la suspensión 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, 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**

Se añadieron trietilaluminio (TEAL), dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), catalizador tal como se produjo anteriormente y vinilciclohexano (VCH) a aceite, por ejemplo Technol 68, proporcionado en cantidades tales que Al/Ti era 3-4 mol/mol, Al/Do era también 3-4 mol/mol, y la relación en peso de VCH/catalizador sólido era 1/1. La mezcla se calentó a 60 - 65°C y se le dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano que no reaccionó en la mezcla de reacción era menor del 1000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite-catalizador era del 10 - 20% en peso.

**Ejemplo 1**

Un reactor de tanque agitado que tenía un volumen de 45 dm<sup>3</sup> funcionó como lleno de líquido a una temperatura de 26°C y una presión de 54 bar. Al interior del reactor se alimentó propileno en tanto que el tiempo de residencia promedio en el reactor era de 0,3 horas junto con 0,5 g/h de hidrógeno y 1,4 g/h de un catalizador de polimerización prepolimerizado con VCH preparado según el ejemplo de preparación de catalizador anterior con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador externo, de modo que la relación molar de TEA/Ti era de aproximadamente 445 mol/mol y de TEA/DCPDMS era de 14 mol/mol. La suspensión procedente de este reactor prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm<sup>3</sup> junto con 198 kg/h de propileno, 2,3 kg/h de etileno e hidrógeno, de modo que la relación molar de hidrógeno respecto a propileno era de 0,35 mol/kmol. El reactor de bucle se hizo funcionar a una temperatura de 70 °C y una presión de 53 bar. La velocidad de producción de copolímero de propileno era de 27 kg/h, el contenido de etileno del copolímero era del 3,2% en peso y el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> era de 0,43 g/10 min.

La suspensión de polímero procedente del reactor de bucle fue conducida directamente al interior de un reactor de fase gaseosa al que se le hizo funcionar a una temperatura de 85°C y una presión de 27 bar. En el reactor se alimentaron propileno, etileno e hidrógeno adicionales, así como nitrógeno como gas inerte, de modo que el contenido de propileno fue del 88% en moles, la relación de etileno respecto a propileno fue de 25 mol/kmol y la relación de hidrógeno respecto a propileno fue de 0,44 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 0,13 g/10 min y un contenido de etileno del 3,6% en peso. La división del polímero producida en el reactor de bucle respecto al polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 40:60.

El polímero se extrajo del reactor y se mezcló con cantidades eficaces de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato de calcio. Además, se añadieron 5.000 ppm de Irganox 1030 a la composición, basándose en el peso del polímero. La mezcla de polímero y aditivos se extrudió, a continuación, en gránulos utilizando una extrusora ZSK70 (producto de Coperion) en atmósfera de nitrógeno. La temperatura del fundido fue de 291°C y el índice de eficiencia del sistema (SEI) fue de 284 kWh/tonelada.

## Ejemplos 2 a 7

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

## Ejemplos comparativos 1 y 2:

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el proceso se hizo funcionar con condiciones mostradas en la tabla 2 y que la etapa de prepolimerizar el catalizador con vinilciclohexano no se utilizó.

15 Los polímeros de los ejemplos 2, 5 y 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se extrudieron a tuberías que tenían un diámetro de 32 mm y un grosor de pared de 3 mm utilizando una extrusora de tuberías Reifenhauer 381-1-70-30. El comportamiento del material en la extrusora se corresponde con el MFR; cuanto más bajo es el MFR, más elevada es la presión y la temperatura del fundido y más baja la producción. La producción de la extrusora fue de 46...48 kg/h, la presión del fundido fue de 200...255 bar y la temperatura del fundido fue de 230...245°C. Las tuberías obtenidas de este modo se sometieron a ensayos de presión tal como se ha definido anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 4.

20 Tabla 1: Datos de polimerización de los ejemplos 1 a 7

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura de prepol, °C	26	26	26	26	26	26	25
Temperatura del bucle, °C	70	70	70	70	70	70	70
H2/C3 del bucle mol/kmol	0,35	0,40	0,59	0,67	0,65	0,95	0,96
C2/C3 del bucle mol/kmol	8	7,9	4,6	4,6	4,5	1,3	1,3
MFR <sub>2</sub> del bucle, g/10 min	0,43	0,41	0,76	0,76	0,85	1,5	1,6
Contenido de C2 del bucle % en peso (mol)	3,2 (4,7)	3,0 (4,4)	1,6 (2,4)	1,7 (2,5)	1,7 (2,5)	0,50 (0,75)	0,45 (0,67)
XS (Xileno Soluble) del bucle % en peso	5,7	5,6	3,9	3,4	3,2	1,6	1,6
Temperatura del GPR, °C	85	85	85	85	85	80	80
Presión del GPR, Bar	27	27	27	27	27	27	27
H2/C3 del GPR mol/kmol	0,44	0,43	0,61	0,71	0,72	0,99	1,2
C2/C3 del GPR mol/kmol	25	25	32	32	32	44	45
MFR <sub>2</sub> final, g/10 min	0,13	0,10	0,15	0,18	0,18	0,19	0,22
Contenido final de C2 % en peso (mol)	3,6 (5,3)	3,7 (5,5)	3,7 (5,5)	3,7 (5,5)	3,7 (5,5)	3,8 (5,6)	3,8 (5,6)
XS final % en peso	5,6	5,4	5,8	5,9	6,2	7,1	7,3
Bucle de división: gpr	40:60	36:64	42:58	44:56	41:59	44:56	42:58
Productividad total kg PP/g cat.	48	49	48	48	52	41	43
MFR <sub>2</sub> (final)/MFR <sub>2</sub> (bucle)	0,3	0,24	0,2	0,24	0,21	0,13	0,14
C2(bucle)/C2(final)	0,89	0,80	0,44	0,45	0,45	0,13	0,12

Tabla 2: Datos de polimerización de los ejemplos comparativos 1 y 2

Ejemplo comparativo	1	2
Temperatura de prepol, °C	26	26
Temperatura del bucle, °C	68	68
H2/C3 del bucle mol/kmol	0,06	0,06
C2/C3 del bucle mol/kmol		
MFR <sub>10</sub> del bucle, g/10 min	1,1	0,85

Ejemplo comparativo	<b>1</b>	<b>2</b>
Contenido de C2 del bucle % en peso (mol)	3,5 (5,2)	4,5 (6,6)
Temperatura del GPR, °C	70	70
Presión del GPR, Bar	27	27
H2/C3 del GPR mol/kmol	26	34
C2/C3 del GPR mol/kmol		
MFR2 final, g/10 min	0,20	0,18
Contenido final de C2 % en peso (mol)	3,3 (4,9)	3,7 (5,5)
Bucle de división: gpr	53:47	60:40
Productividad total kg PP/g cat	33	32

Tabla 3: Propiedades calculadas para el copolímero producido en el reactor de fase gaseosa

Ejemplo	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
MFR2	0,06	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,07
Contenido de C2 % en peso (mol)	3,8 (5,6)	3,8 (5,6)	4,9 (7,2)	4,9 (7,2)	4,6 (6,8)	5,8 (8,4)	6,0 (8,8)
XS % en peso	5,5	5,3	7,2	7,9	8,3	11,4	11,4

Tabla 4: Propiedades medidas a partir de materiales seleccionados

Ejemplo	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>EC1</b>	<b>EC2</b>
Módulo de flexión, MPa	952	930	929	931	850
Ensayo de presión de la tubería 16 MPa, 20°C, horas	33	30	48	48	18
Ensayo de presión de la tubería 4,9 MPa, 95 °C, horas	>300 (interrumpido)	>300 (interrumpido)	>300 (interrumpido)	>300 (interrumpido)	>300 (interrumpido)

5

Los ejemplos y ejemplos comparativos muestran, por lo tanto, que el procedimiento de la presente invención produce resinas para tuberías que tienen propiedades similares a las resinas de referencia de la técnica anterior pero el presente proceso da del 30 al 40% mayor productividad para el catalizador.

10

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización que comprende (I) un componente 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 alquilaluminio y, opcionalmente, un donador de electrones externo, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- (A) copolimerizar de forma continua propileno introduciendo corrientes de propileno, un comonómero seleccionado entre el grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10, hidrógeno y dicho catalizador de polimerización en un reactor de bucle a una temperatura de 65 a 100°C y una presión de 25 a 100 bar para producir una suspensión de partículas de un primer copolímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 3,0 g/10 min y un contenido de unidades de comonómero del 0,1 al 6% molar en una primera mezcla de reacción;
- (B) extraer una corriente de suspensión de dicho reactor de bucle, comprendiendo dicha corriente de suspensión dichas partículas del primer copolímero de propileno, comprendiendo además dichas partículas dicho catalizador de polimerización, y hacer pasar la corriente de suspensión al interior de un reactor de fase gaseosa;
- (C) copolimerizar de forma continua propileno introduciendo corrientes de propileno, un comonómero seleccionado entre el grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10 y, opcionalmente, hidrógeno en dicho reactor de fase gaseosa a una temperatura de 65 a 100°C y una presión de 10 a 40 bar para producir partículas que comprenden una mezcla de copolímeros de dicho primer copolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, teniendo dicha mezcla de copolímeros un contenido de unidades de comonómero del 2 al 12% molar y un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 0,4 g/10 min; en el que dicha mezcla de copolímeros comprende del 30 al 60% en peso de dicho primer copolímero y del 40 al 70% en peso de dicho segundo copolímero, y en el que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicha mezcla de copolímeros es menor que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de dicho primer copolímero y el contenido de unidades de comonómero en dicha mezcla de copolímeros es mayor que el contenido de unidades de comonómero en dicho primer copolímero;
- (D) extraer una corriente que comprende dicha mezcla de copolímeros de dicho reactor de fase gaseosa;
- (E) retirar hidrocarburos de dicha corriente para producir una corriente de polímero con contenido reducido de hidrocarburos y, opcionalmente, introducir aditivos en la mezcla de copolímeros;
- (F) extrudir dicha mezcla de copolímeros en gránulos.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el reactor de bucle se hace funcionar a una temperatura en el intervalo de 70 a 95°C.
3. Proceso, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del primer copolímero de propileno es de 0,35 a 2,0 g/10 min.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de unidades de comonómero en el primer copolímero de propileno es del 0,5 al 5,0% en moles y el contenido de unidades de propileno es del 95,0 al 99,5% en moles.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de fase gaseosa se hace funcionar a una temperatura en el intervalo de 75 a 95°C.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la mezcla de copolímeros es de 0,07 a 0,4 g/10 min, preferentemente, de 0,1 a 0,4 g/10 min.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de unidades de comonómero en la mezcla de copolímeros es del 4 al 10% en moles y el contenido de unidades de propileno es del 90 al 96% en moles.
8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de polímero soluble en xileno a 25°C es del 1 al 10% en peso en el primer copolímero y del 2 al 15% en la mezcla de copolímeros donde el contenido de polímero soluble en xileno se ha determinado según la norma ISO 16152.
9. Proceso, 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 vinil ciclohexano o 3-metil-1-buteno.
10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la mezcla de copolímeros respecto al índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del primer copolímero no es mayor que 0,8.
11. Proceso, según la reivindicación 10, en el que la relación del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la mezcla de copolímeros respecto al índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del primer copolímero no es mayor que 0,6.
12. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del contenido de comonómero del primer copolímero respecto al contenido de comonómero de la mezcla de copolímeros no es mayor que 0,95.

13. Proceso, según la reivindicación 12, en el que la relación del contenido de comonomero del primer copolímero respecto al contenido de comonomero de la mezcla de copolímeros no es mayor que 0,9.

5 14. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonomero presente en la segunda fase de polimerización es el mismo que el comonomero presente en la primera fase de polimerización, y en el que el comonomero es, preferentemente, etileno.

15. Proceso para producir una tubería, que comprende las etapas de:

- 10 (1) producir una composición polimérica de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores;  
(2) extrudir dicha composición polimérica de propileno en una tubería.