(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 776 726**

(51) Int. CI.:

C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/12 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2016 PCT/EP2016/082725**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17114840**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2016 E 16820298 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3397653**

(54) Título: **Proceso para preparar composiciones de copolímero de propileno**

(30) Prioridad:

31.12.2015 EP 15203225

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.07.2020

(73) Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

(72) Inventor/es:

REICHELT, KRISTIN;
ALASTALO, KAUNO;
NYFORS, KLAUS y
RESCONI, LUIGI

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Proceso para preparar composiciones de copolímero de propileno

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización de olefinas que comprende hacer reaccionar propileno y α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono y opcionalmente etileno en un proceso de varias etapas en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para formar una composición de copolímero de propileno en donde el polímero es bimodal al menos con respecto al contenido de comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}. Además, la invención está dirigida a que las composiciones de copolímero de propileno sean bimodales al menos con respecto al contenido de comonómero de α-olefina C_4 a C_{10} y al uso de dichas composiciones de copolímero de propileno para producir artículos.

Normalmente se desean una buena incorporación de comonómero, es decir, una buena conversión de comonómero y respuesta de comonómero, para alcanzar una mejor economía del proceso y evitar la necesidad de largas etapas de postratamiento para eliminar los hidrocarburos residuales. Se sabe que los monómeros especialmente superiores que contienen cuatro o más átomos de carbono son menos reactivos y, por lo tanto, causan problemas en el proceso y en las propiedades del polímero, por ejemplo, en forma de cantidades de volátiles más altas. Sin embargo, dichos monómeros de α-olefina superior en las composiciones de copolímero de propileno dan como resultado muchas propiedades ventajosas del polímero.

Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Se sabe que el polipropileno que comprende unidades de comonómero derivadas de una α-olefina superior de 4 a 10 átomos de carbono (como 1-buteno o 1-hexeno) y opcionalmente unidades de comonómero derivadas de etileno es útil para preparar películas de polipropileno, como películas sopladas, películas fundidas y capas de polímeros para películas multicapa. Entre otros artículos, por ejemplo, el embalaje flexible se prepara adecuadamente a partir de dichos materiales de polipropileno.

El polipropileno que tiene unidades de comonómero de una α-olefina superior de 4 a 10 átomos de carbono y opcionalmente unidades de comonómero de etileno se puede preparar en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Ha habido algunos intentos de resolver algunos de los problemas relacionados con la conversión de comonómeros como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el documento WO2015/107020 desvela un método para aumentar la reactividad del catalizador frente a monómeros superiores mediante el uso de silanos específicos como donadores de electrones externos para garantizar la incorporación satisfactoria de α-olefinas superiores en el polímero de propileno. Sin embargo, en el documento, no se trata en absoluto la bimodalidad del polímero con respecto a las α-olefinas superiores.

Dependiendo de la aplicación final del polímero, la composición de polipropileno se somete a otras etapas del proceso, como las etapas de extrusión o moldeo (por ejemplo, formación de películas mediante el proceso de fundición o soplado, revestimiento por extrusión, etc.). Si el polímero se usa como películas, por ejemplo, en aplicaciones de envasado, la temperatura de fusión y las propiedades de sellado son características esenciales del polímero. Generalmente, las propiedades de sellado y procesabilidad de los copolímeros de propileno se pueden mejorar aumentando la temperatura de fusión (Tm) del polímero. Sin embargo, el aumento de Tm tiende a aumentar la temperatura de inicio del sellado (TIS), lo que no se desea en muchas aplicaciones de embalaje. El polímero producido en un proceso de varias etapas y que es bimodal con respecto a las α-olefinas superiores ampliaría la ventana y las propiedades del producto. Las propiedades de sellado y procesabilidad de los copolímeros de propileno pueden mejorarse aumentando la temperatura de fusión (Tm) del polímero. Sin embargo, el aumento de Tm tiende a aumentar la temperatura de inicio del sellado (TIS), que no es deseable en muchas aplicaciones de embalaje.

El polímero producido en un proceso de varias etapas y que es bimodal con respecto a las α-olefinas superiores ampliaría la ventana y las propiedades del producto.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un proceso para producir una composición de copolímero bimodal que tenga bimodalidad, especialmente con respecto a las α-olefinas superiores. Esto permitiría el control de las propiedades del copolímero para alcanzar, por ejemplo, la temperatura de fusión deseada. En una configuración de proceso a gran escala que comprende dos reactores de polimerización, por ejemplo, reactores de suspensión o de fase gaseosa, el control del proceso es una tarea exigente debido a las diferentes reactividades de los monómeros. Sin embargo, ejecutar el proceso de tal manera que se consiga el contenido deseado de comonómero, especialmente el contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en cada etapa del proceso, es decir, la bimodalidad deseada con respecto a los comonómeros, se enfrenta fácilmente con problemas relacionados con la operabilidad del proceso y, por ejemplo, problemas de adherencia e hinchazón, especialmente en la configuración del proceso que comprende al menos reactores en suspensión. Especialmente, dicho proceso fácilmente da como resultado una gran cantidad de α-olefinas superiores sin reaccionar, que deben eliminarse y/o recircularse al proceso. Una gran cantidad de monómeros sin reaccionar requiere etapas de tratamiento adicionales, lo que no hace que el proceso sea atractivo debido a problemas en la ejecución del proceso. Además, las etapas de tratamiento adicionales necesitan más tiempo, son costosas y desde el punto de vista ambiental no son deseables.

Por lo tanto, hay una necesidad de proporcionar un proceso de varias etapas que comprende al menos dos reactores de polimerización seleccionados entre reactores de suspensión y en fase gas o combinaciones de los mismos para la producción de copolímero de propileno con al menos comonómeros de α-olefina C_4 a C_{10} que son bimodales con respecto al contenido de dichos comonómeros de α-olefina C_4 a C_{10}, y cuyo proceso permite una buena economía del proceso, y al mismo tiempo permite la incorporación de α-olefina C_4 a C_{10} deseada en las fracciones de copolímero preparadas en cada etapa de polimerización. En un proceso que tiene una buena economía de proceso, se necesita menos α-olefina C_4 a C_{10} en el líquido de alimentación que comprende monómeros para alcanzar el contenido de comonómero deseado y un mayor rendimiento del proceso. Además, puede reducirse sustancialmente la necesidad de largas etapas de postratamiento para eliminar y/o hacer circular los hidrocarburos residuales. Especialmente existe la necesidad de proporcionar un proceso que comprenda al menos dos reactores de suspensión para producir copolímeros de propileno como se describe anteriormente.

Se conoce como tal un proceso de varias etapas para producir copolímeros de propileno y se describe en numerosas publicaciones de patentes, por ejemplo, en las publicaciones que se enumeran a continuación.

El documento WO9858971 desvela composiciones de propileno que comprenden una mezcla de dos composiciones de terpolímero diferentes. El polímero se produce en un proceso que comprende una combinación de suspensión y reactores de fase gaseosa.

El documento WO2009/019169 desvela un proceso para producir terpolímero de propileno que comprende, como comonómeros, etileno y una α-olefina de 4 a 8 átomos de carbono. El proceso se lleva a cabo en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas.

El documento EP2558508 desvela un terpolímero de propileno-etileno-hexeno producido en dos reactores de lecho fluidizado interconectados.

Ninguna de estas publicaciones describe problemas relacionados con la operabilidad de procesamiento de un proceso que comprende al menos dos reactores en suspensión para producir copolímeros de propileno que son bimodales con respecto al contenido de comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}. Resolver los problemas del proceso dará como resultado propiedades mejoradas y/o afinadas de las composiciones de polímeros de propileno para las necesidades deseadas, es decir, propiedades de polímeros de propileno que comprenden comonómeros de α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente etileno. Especialmente, sería altamente deseada la posibilidad de controlar la temperatura de fusión del polímero sin cambiar el contenido general de los comonómeros, especialmente el contenido de α-olefina C_4 a C_{10}.

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores Ziegler-Natta se usan ampliamente en procesos de polimerización de propileno. Los catalizadores de Ziegler-Natta habitualmente comprenden un componente catalítico de Ziegler-Natta sólido que comprende como componentes esenciales compuestos de metal del Grupo 1 a 3 y metal de transición del Grupo 4 a 6, un donador de electrones interno y opcionalmente un compuesto metálico del Grupo 13.

Los catalizadores de Ziegler-Natta para producir polímeros de propileno también comprenden, además del componente catalítico sólido, cocatalizadores, habitualmente compuestos de organoaluminio, y comúnmente donadores de electrones externos.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de polimerización de varias etapas que comprende al menos dos reactores de polimerización para producir una composición de copolímero de propileno que comprende unidades de comonómero derivadas de una α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono, donde el copolímero es bimodal al menos con respecto al contenido de comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}. El proceso tiene buena economía de proceso. De acuerdo con el proceso de la invención, la α-olefina C_4 a C_{10} se incorpora así a las fracciones de polímero producidas en diferentes etapas de polimerización en diferentes cantidades que dan como resultado una composición de copolímero de propileno que tiene una composición de comonómero bimodal con respecto a la α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono. Además de los comonómeros de olefina C_4 a C_{10}, también es posible incorporar etileno en la composición de polímero de propileno dando como resultado una composición de terpolímero de propileno. Debido a la mayor reactividad de la bimodalidad de etileno con respecto al etileno, no es exigente alcanzarla en el proceso.

Además, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero de propileno que se puede obtener, preferiblemente obtenida por el proceso de la invención y el uso de la composición de copolímero para producir artículos.

Según un primer aspecto de la presente invención, el objeto se resuelve mediante un proceso de polimerización de olefinas, en donde el propileno y el comonómero de α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente etileno se introducen de forma independiente, es decir, en cantidades diferentes en cada reactor de polimerización.

Descripción del proceso

El proceso de polimerización de propileno en general puede ser un proceso continuo o un proceso discontinuo que utiliza métodos conocidos y opera en fase líquida, como fase en suspensión, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, o en fase gaseosa o mediante técnicas mixtas de líquido-gas.

El proceso de la presente invención es un proceso continuo de varias etapas que comprende al menos dos reactores de polimerización. Especialmente el proceso se lleva a cabo en al menos dos reactores de suspensión, preferiblemente en al menos dos reactores de bucle. Como catalizador se usa catalizador de Ziegler-Natta sólido.

La característica esencial del proceso de la invención reside en la forma específica de la alimentación de comonómero(s) en el proceso para producir copolímero de propileno con al menos comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}, en donde el copolímero es bimodal con respecto a al menos a dicho comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}.

El proceso de la técnica anterior y el proceso de la presente invención se desvelan en detalle a continuación haciendo referencia a las Figuras 1 y 2.

La Figura 1 describe una configuración de proceso típica en la técnica para producir copolímeros de propileno.
La Figura 2 describe el proceso de la invención para producir copolímeros de propileno.

En la siguiente descripción, se usa α-olefina para indicar α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono, si no se indica lo contrario.

En las Figuras 1 y 2 (A) indica un tanque de alimentación de monómero, (B) indica el primer reactor de polimerización en suspensión, (C) indica el segundo reactor de polimerización en suspensión y (D) indica un receptor de producto que también comprende una unidad de recuperación de monómero.

De acuerdo con un proceso típico en la técnica como se describe en la Figura 1, el monómero de propileno fresco (C3) se introduce a través de la línea (1) y la α-olefina y, opcionalmente, los monómeros de etileno se introducen a través de la línea (2) al tanque de alimentación de monómero (A). El etileno (si lo hay), C3 y los monómeros de α-olefina sin reaccionar se recirculan desde un receptor de producto (D) de vuelta al tanque de alimentación de monómero (A) a través de la línea (3). La mezcla de monómero (C3, α-olefina y etileno opcional) extraída de (A), línea (4), se divide en dos alimentaciones, líneas (4-B) y (4-C), que se introducen a los reactores (B) y (C), respectivamente. La alimentación del comonómero a través de (4-B) es más alta que la alimentación a través de (4-C). El producto del primer reactor (B), es decir, una primera fracción de polímero (P1) con monómeros sin reaccionar se transfiere del reactor (B) al reactor (C) a través de la línea (7). La mezcla de producto del segundo reactor (C) se introduce a través de la línea (8) al receptor de producto (D) que también comprende la unidad de recuperación de monómero. Los monómeros sin reaccionar se separan del polímero en (D) y se recirculan de vuelta al tanque de alimentación de monómeros a través de la línea (3) y opcionalmente se eliminan parcialmente y el polímero final (P) se saca de (D) a través de la línea (9).

De acuerdo con el proceso inventivo descrito en la Figura 2, se introduce monómero de propileno fresco (C3) a través de la línea (1) al tanque de alimentación de monómero (A). El etileno (si lo hay), C3 y los monómeros de α-olefina sin reaccionar se recirculan desde un receptor de producto (D) de vuelta al tanque de alimentación de monómero (A) a través de la línea (3). No se introduce monómero de α-olefina fresca a (A). La mezcla de monómeros (C3 y monómeros circulados sin reaccionar de (D)), extraída de (A), línea (4) se divide en dos partes; una alimentación, que se introduce al reactor (C) a través de la línea (4-C) y a la línea (4-B). La alimentación de monómero de α-olefina fresca y opcionalmente la alimentación de etileno se conectan a la línea (4-B) a través de la línea (5) y la mezcla de monómero combinada se introduce al reactor (B) a través de la línea 6. El producto del primer reactor (B), es decir una primera fracción de polímero (P1) con monómeros sin reaccionar se transfiere desde el reactor (B) al reactor (C) a través de la línea (7). La mezcla de producto del segundo reactor (C) se introduce a través de la línea (8) al receptor de producto (D) que también comprende la unidad de recuperación de monómero. Los monómeros sin reaccionar se separan del polímero en (D) y se recirculan de vuelta al tanque de alimentación de monómeros a través de la línea (3) y opcionalmente se eliminan parcialmente y el polímero se saca de (D) a través de la línea (9).

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso de polimerización de olefinas para producir una composición de copolímero de propileno, en donde el propileno, la α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente etileno se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un proceso de polimerización de varias etapas que comprende al menos dos reactores de polimerización en suspensión, en donde la composición de copolímero es bimodal al menos con respecto al contenido de α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente a etileno, y en donde el proceso comprende

- introducir monómero de propileno fresco (C3) a través de la línea (1) al tanque de alimentación de monómero (A),
- introducir monómeros circulados sin reaccionar desde un receptor de producto (D) a (A) a través de la línea (3),
- dividir la mezcla de monómeros de (A) en una línea de alimentación (4) a una línea de alimentación (4-C), que

introduce la mezcla de monómeros a un segundo reactor (C), y a una línea de alimentación (4-B),
- introducir monómero de α-olefina C_4 a C_{10} fresca y opcionalmente etileno en la línea de alimentación (4-B) a través de la línea (5) formando una alimentación combinada en la línea (6),
- introducir la mezcla de monómero combinada a través de la línea (6) al primer reactor (B),
- polimerizar la mezcla de monómeros en el primer reactor (B) para producir una primera mezcla de producto que comprende una primera fracción de polímero (P1) y monómeros sin reaccionar,
- transferir la primera mezcla de producto del reactor (B) al segundo reactor (C) a través de la línea (7),
- continuar la polimerización en el reactor (C) para producir la segunda mezcla de producto que comprende la segunda fracción de polímero (P2) y monómeros sin reaccionar
- sacar la segunda mezcla de producto con monómeros sin reaccionar del reactor (C) e introducir la mezcla a través de la línea (8) al receptor de producto (D),
- separar los monómeros sin reaccionar de la segunda mezcla de producto en el receptor de producto (D),
- hacer circular al menos parte de los monómeros sin reaccionar de vuelta al tanque de alimentación de monómeros (A) a través de la línea (3) y
- eliminar la composición de copolímero final (P) de (D) a través de la línea 9.

Preferiblemente, el comonómero de α-olefina C_4 a C_{10} es un comonómero de α-olefina de 4 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente un comonómero de α-olefina de 4 a 6 átomos de carbono, especialmente 1-buteno.

Como se ha indicado anteriormente, el objeto de la presente invención es producir copolímeros de propileno que tengan una composición de comonómero bimodal al menos con respecto a las α-olefinas superiores de 4 a 10 átomos de carbono y opcionalmente a etileno.

La producción de copolímeros de propileno que son bimodales con respecto al mayor contenido de α-olefinas permite la producción de polímero con propiedades deseadas y beneficiosas. Las propiedades del polímero final pueden controlarse adicionalmente, si se desea, incorporando etileno en el polímero. Como se sabe en la técnica, la reactividad del etileno es mucho mayor que la reactividad de las α-olefinas superiores, por lo que obtener bimodalidad con respecto al contenido de etileno no es tan exigente desde el punto de vista del proceso. Por lo tanto, la forma más fácil de obtener cierta bimodalidad sería aplicar la bimodalidad solo con respecto al contenido de etileno. Sin embargo, esto no satisfaría todas las necesidades deseadas de las propiedades finales del polímero. Por lo tanto, producir un copolímero de propileno que tiene bimodalidad al menos con respecto a un comonómero de α-olefina C_4 a C_{10}, preferiblemente un comonómero de α-olefina de 4 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente un comonómero de α-olefina de 4 a 6 átomos de carbono, especialmente 1-buteno, y opcionalmente al etileno, expandiría la propiedad del copolímero de propileno más allá de lo que sería posible aplicando bimodalidad solo en el contenido de etileno.

Sin embargo, la menor reactividad de las α-olefinas superiores hace que el proceso sea exigente y genera problemas que tienen efecto en todo el proceso. En un proceso que comprende dos reactores de polimerización, especialmente dos reactores de suspensión, la forma más obvia de aumentar la bimodalidad con respecto al contenido de α-olefina sería reducir la alimentación de α-olefina al primer reactor y aumentar la alimentación de α-olefina al segundo reactor. Sin embargo, esto no daría lugar al mejor equilibrio de la propiedad debido a la división de producción desfavorable entre los dos reactores. Si la mayor parte del copolímero se produce en el segundo reactor, se necesitaría un contenido de comonómero muy alto en el segundo reactor. Esto daría lugar a un ablandamiento e hinchamiento del polímero, y también daría como resultado un alto riesgo de ensuciamiento y una operabilidad inadecuada.

Una forma, como se desvela en la Figura 1, sería introducir monómeros en proporciones iguales (relación de α-olefina/propileno y de relación etileno/propileno, si se usa etileno) a ambos reactores desde el tanque de monómero, y producir una parte principal del copolímero en el primer reactor y una parte menor en el segundo reactor. Esto significa que, con el fin de alcanzar una bimodalidad en la composición sin poner en riesgo la operabilidad de la planta, la mayor fracción producida en el primer reactor debe ser la que tiene el contenido más alto de comonómero, mientras que la fracción más pequeña producida en el segundo reactor debe ser la que tiene un contenido de comonómero más bajo. En principio, esta sería una configuración óptima. Sin embargo, debido a la menor reactividad de la α-olefina, todas las α-olefinas que se introducen al primer reactor no se consumirán, pero los monómeros de α-olefina no reaccionados se transportan al segundo reactor junto con el polímero. Por lo tanto, la cantidad de α-olefina que se introduce al segundo reactor es mayor que la alimentación fresca del tanque de monómero. Esta configuración da lugar a la situación en donde el contenido de α-olefina del polímero producido en el segundo reactor está cerca del nivel de contenido de α-olefina del primer reactor. Por lo tanto, no se consigue la bimodalidad del polímero con respecto a la α-olefina. El monómero de α-olefina sin reaccionar, o parte de él, se hace circular de vuelta al tanque de alimentación de monómero, y se retira el resto. El tanque de alimentación contiene entonces monómero de α-olefina fresca y monómero circulado desde el receptor de producto. La cantidad de monómero circulado/eliminado sin reaccionar es alta, lo que no es satisfactorio desde el punto de vista técnico y de la economía del proceso.

Si se desea producir un polímero de propileno que tenga bimodalidad con respecto al etileno en la configuración del proceso con dos reactores, el etileno se debe introducir sólo al primer reactor, y la cantidad de etileno transportado

al segundo circuito será muy baja. Esto se debe a la alta reactividad del etileno como se ha descrito anteriormente. De esta manera, una fracción más grande de copolímero producida en el primer reactor de bucle tendrá una Tm más baja y, por lo tanto, también una TIS más baja que la fracción más pequeña de copolímero producida en el segundo reactor.

Ahora, los inventores han encontrado un proceso mejorado para fabricar el copolímero de propileno que tiene bimodalidad con respecto a la α-olefina superior, es decir, α-olefina C_4 a C_{10}, y opcionalmente con respecto al contenido de etileno. El proceso de la invención hace posible controlar las propiedades del polímero, por ejemplo, para proporcionar copolímeros de propileno que tienen una temperatura de fusión Tm más alta. Un beneficio adicional del proceso de la invención es que la cantidad de comonómeros de α-olefina superior sin reaccionar, que deben eliminarse y/o recircularse de nuevo al proceso, disminuye en comparación con el proceso con una tasa de producción de polímero similar. Esto significa que se necesitan menos costes y tiempo después de las etapas del tratamiento y que el proceso general es más fácil de controlar. Además, se mejora la operatividad del proceso, por ejemplo, pueden evitarse problemas de hinchamiento y adherencia o al menos reducirse esencialmente.

La configuración del proceso de la invención se describe en la Figura 2, que se ha explicado anteriormente.

Como se ha explicado anteriormente, no es posible ejecutar un proceso para alcanzar la bimodalidad satisfactoria y deseada utilizando la configuración de proceso convencional como se describe en la Figura 1.

Los objetivos deseados se logran de acuerdo con el proceso de la invención mediante ciclos de alimentación de comonómero totalmente independientes a los dos reactores. Es decir, la bimodalidad con respecto al contenido de comonómero de α-olefina superior y opcionalmente al contenido de etileno se consigue preferiblemente introduciendo comonómeros nuevos al primer reactor, donde se produce un copolímero con, como máximo, el 12 % en peso, preferiblemente como máximo el 10 % en peso, del comonómero de α-olefina superior. Al segundo reactor solamente se introduce propileno como monómero fresco, pero no hay comonómeros frescos. La alimentación de propileno fresco al segundo reactor también contiene una pequeña fracción de comonómero de α-olefina superior y opcionalmente etileno con propileno de la corriente de reciclaje desde la unidad del receptor de producto. En el proceso de la invención, la concentración de comonómero de α-olefina superior en el segundo reactor sería hasta un 50 % menor que en el primer reactor, lo que significa que el material producido en el segundo reactor tendrá un contenido claramente inferior del comonómero de α-olefina superior que en la fracción de polímero del primer reactor y muy bajo contenido de etileno (que se consume principalmente en el primer reactor), si se introduce etileno al primer reactor.

Por lo tanto, se debe introducir menos comonómero de α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono al reactor de polimerización para alcanzar un cierto contenido de comonómero de α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono en el polímero final y/o debe eliminarse menos comonómero de α-olefina de 4 a 10 átomos de carbono no reaccionado del polvo de polímero.

El contenido de la α-olefina C_4 a C_{10} en las fracciones de polímero puede ajustarse aún más seleccionando catalizadores basados en la fuerza de la capacidad de incorporación del catalizador hacia α-olefinas superiores. En el proceso de la presente invención, se usa un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un componente catalítico de Ziegler-Natta sólido, un cocatalizador de un compuesto organometálico y un compuesto donador de electrones externo. Los catalizadores se describen en detalle a continuación con realizaciones preferidas.

Polimerización

La polimerización se lleva a cabo en al menos dos reactores, preferiblemente en dos reactores en suspensión, más preferiblemente en dos reactores de bucle en mezclas líquidas de propileno/comonómero a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 100 °C. Preferiblemente, la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 80 °C. La presión está entre 20 y 60 bar (2-6 MPa). El peso molecular de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, el índice de fluidez del polipropileno se regula mediante la adición de hidrógeno. La configuración del proceso puede comprender, además de los reactores en suspensión, reactores adicionales, como al menos un reactor de fase gaseosa y opcionalmente un reactor de prepolimerización que precede a los verdaderos reactores de polimerización reales.

La división de producción (% en peso) entre el primer y el segundo reactor, es decir, la relación de la cantidad de polímero producido en el primer y segundo reactor generalmente se encuentra en el intervalo de 55:45 a 75:25, preferiblemente en el intervalo de 60:40 a 70:30.

El proceso también puede comprender una etapa de prepolimerización en línea. La etapa de prepolimerización en línea puede realizarse como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido o mezclas de propileno/α-olefina, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno y opcionalmente α-olefina superior, con una pequeña cantidad de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma. La reacción de prepolimerización en línea se realiza habitualmente a una temperatura de 20 °C a 50 °C, preferiblemente de 10 °C a 45 °C.

Si se lleva a cabo una etapa de prepolimerización en línea, es posible introducir todos los componentes del catalizador en el reactor de prepolimerización. Sin embargo, en principio, también es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores.

El catalizador también se puede prepolimerizar fuera de línea, por ejemplo, con etileno, propileno o vinil ciclohexano. El grado de prepolimerización fuera de línea (en gramos de polímero por gramo de catalizador) puede estar entre 0,5 y 100, preferiblemente entre 1 y 50.

Se puede añadir hidrógeno a las etapas de pre-polimerización y polimerización verdadera para controlar el peso molecular del polímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor. El control preciso de las condiciones de (pre)polimerización y los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos en la técnica.

Descripción del catalizador

Un catalizador de tipo Ziegler-Natta usado habitualmente en la presente invención comprende un componente catalítico de Ziegler-Natta sólido estereoespecífico de alto rendimiento que comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, preferiblemente un compuesto metálico del Grupo 4, más preferiblemente un compuesto de titanio, especialmente tetracloruro de titanio, un compuesto metálico del Grupo 1 a 3, preferiblemente un compuesto metálico del Grupo 2, y especialmente un compuesto de magnesio, y opcionalmente un compuesto metálico del Grupo 13, preferiblemente un compuesto de aluminio. El compuesto de aluminio se puede seleccionar adecuadamente entre compuestos de alquil aluminio, haluro de alquil aluminio, alcóxido de aluminio, alcóxido de alquil aluminio o compuestos de alcoxihaluro de aluminio.

El componente catalítico sólido usualmente también comprende un donador de electrones interno. Los donadores de electrones internos adecuados son, entre otros, 1,3-diéteres, (di)ésteres de ácidos (di)carboxílicos alifáticos o aromáticos, como ftalatos, maleatos, maleatos sustituidos (por ejemplo, citraconatos), benzoatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos y succinatos o derivados y mezclas de los mismos. Se entiende que donador de electrones interno significa un compuesto donador que forma parte del componente catalítico sólido, es decir, que se añade durante la síntesis del componente catalítico. Los términos donador de electrones interno y donador interno tienen el mismo significado en la presente solicitud y los términos son intercambiables.

El catalizador puede ser un catalizador soportado, en donde el soporte es material de soporte en partículas, tal como óxido inorgánico, como sílice o alúmina. Además, el soporte sólido puede ser un soporte basado en haluro de magnesio. También es posible que los componentes del catalizador no estén soportados en un soporte externo, pero el catalizador sólido se prepara por el método de emulsión-solidificación o por el método de precipitación.

Además del componente catalítico sólido, el catalizador comprende habitualmente cocatalizador(es) así como donador(es) de electrones externo(s).

Los cocatalizadores habitualmente son compuestos organometálicos de un metal del Grupo 13, especialmente aluminio. Los ejemplos típicos de cocatalizadores comprenden al menos un compuesto seleccionado entre un trialquilaluminio, un cloruro de dialquil aluminio, dicloruro de alquil aluminio, un sesquicloruro de alquil aluminio, o cualquiera de sus mezclas. Preferiblemente, alquilo es un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente etilo o isobutilo. El cocatalizador de uso común es trietil aluminio.

Los donadores de electrones externos adecuados utilizados en el proceso de polimerización de propileno son bien conocidos en la técnica e incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Los donadores externos de tipo silano conocidos en la técnica habitualmente son compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR_2, que tienen silicio como átomo central, donde R es un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Los términos donador de electrones externo y donador externo tienen el mismo significado en la presente solicitud y son intercambiables.

Ejemplos de catalizadores y componentes catalizadores soportados adecuados se desvelan, 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 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.

Las partículas de catalizador sólidas pueden no estar soportadas sobre un soporte externo, es decir, el catalizador sólido no tiene ningún material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, sino que el catalizador es autoportante. Dichos catalizadores se preparan por el método de emulsión-solidificación o por el método de precipitación. De acuerdo con el método de emulsión-solidificación, la fase dispersa en forma de gotas líquidas de la emulsión, forma

la parte del catalizador, que se transforma en partículas de catalizador sólidas durante la etapa de solidificación. El componente catalítico sólido preparado por el método de emulsión-solidificación habitualmente está en forma de partículas esféricas que tienen una estructura compacta y un área superficial baja. Además, este componente catalítico se caracteriza por una distribución uniforme de sitios catalíticamente activos a través de las partículas de catalizador.

En los documentos WO-A-2003/000757, WO-A-2003/000754, WO-A-2004/029112 y WO2007/137853, WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272 que se incorporan en el presente documento como referencia, se desvelan descripciones detalladas de la preparación de componentes catalíticos sólidos preparados sin ningún soporte externo o material de soporte.

En el proceso de (co)polimerización de propileno, como donadores de electrones externos se usan habitualmente compuestos de tipo alcoxisilano, que se conocen como tales y se describen en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, las patentes EP0250229, WO2006104297, EP0773235, EP0501741 y EP0752431 desvelan diferentes alcoxisilanos para polimerizar propileno.

En el catalizador de Ziegler-Natta de la presente invención, la relación molar de aluminio (del cocatalizador organometálico) al metal de transición del Grupo 4 al 6, preferiblemente titanio (del componente catalítico sólido), puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente, la relación molar de aluminio a Ti en el catalizador de Ziegler-Natta es de 10 a 1000, más preferiblemente de 50 a 500.

En el catalizador de Ziegler-Natta de la presente invención, la relación molar del donador externo al metal de transición del Grupo 4 al 6, preferiblemente el titanio (del componente catalítico sólido) puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente, la relación molar del donador externo a titanio en el catalizador de Ziegler-Natta es de 1 a 100, más preferiblemente de 5 a 50.

Propiedades del polímero

La composición final de polímero de propileno de la presente invención comprende α-olefina C_4 a C_{10}, preferiblemente α-olefina C_4 a C_8, más preferiblemente α-olefina C_4 a C_6, lo más preferiblemente unidades de comonómero derivadas de 1-buteno en una cantidad del 1 % en peso al 12 % en peso, preferiblemente del 2 % en peso al 10 % en peso, más preferiblemente del 3 % en peso al 9 % en peso, aún más preferiblemente del 4 % en peso al 8 % en peso.

La característica esencial de la presente invención es producir copolímero de propileno que tenga bimodalidad con respecto al contenido de la α-olefina C_4 a C_{10}. Esto significa que la cantidad de dicha α-olefina en el polímero producido en el primer reactor (primera fracción) debería diferir del contenido de la segunda fracción de polímero producida en el segundo reactor. El polímero producido de acuerdo con la invención tiene un mayor contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción de polímero, que se encuentra en el intervalo del 4 al 12 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 6 al 10 % en peso. El contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero es aproximadamente del 35-65 % en peso de la cantidad en la primera fracción. Es decir, la relación en peso del contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero/contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción de polímero se encuentra en el intervalo de 0, 35 a 0,65, preferiblemente en el intervalo de 0,40 a 0,63, como de 0,45 a 0,62. Por lo tanto, la cantidad de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero se encuentra en el intervalo del 1,4 al 7,8 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 2 al 6 % en peso. La α-olefina C_4 a C_{10} es preferiblemente α-olefina C_4 a C_8, más preferiblemente α-olefina C_4 a C_6, y lo más preferiblemente comonómero de 1-buteno (C_4) a lo largo de la presente invención.

La cantidad de etileno en el polímero final se encuentra en el intervalo del 0 al 3 % en peso.

Cabe señalar que no se puede medir la cantidad de contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción, pero se calcula en función de la cantidad de contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción y en el polímero final y sobre la división de producción. El método de cálculo se describe en la parte experimental.

Así, el polímero de propileno producido es más preferiblemente un copolímero de propilen-1-buteno o un terpolímero de propileno/1-buteno/etileno.

La temperatura de fusión (Tm) de los copolímeros de propilen-1-buteno producidos por el método de la presente invención se encuentra en el intervalo de 140 °C a 155 °C, preferiblemente en el intervalo de 145 °C a 153 °C. Si se incorpora etileno como comonómero adicional, la temperatura de fusión final se puede ajustar por la cantidad de etileno.

El índice de fusión, MFR_2, del polímero final puede variar en amplios intervalos y puede controlarse, por ejemplo, mediante la cantidad de hidrógeno introducido al proceso como es bien conocido en la técnica. El MFR_2 típico (ISO 1133, medido a 230 °C con 2,16 kg de carga) se encuentra en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 min, como de 1,0 a 50 g/10 min. El MFR_2 deseado se define por el requisito de la aplicación final.

De acuerdo con el proceso de la invención, las propiedades beneficiosas del polímero más beneficiosas y las características beneficiosas del proceso pueden resumirse en:
La bimodalidad con respecto a la α-olefina superior, es decir, cuando la fracción de polímero del segundo reactor (P2) tenga un contenido inferior de α-olefina superior que la primera fracción de polímero (P1) resultará en un mayor punto de fusión del polímero final, es decir, que es de al menos ≥140 °C. La cantidad de monómero de α-olefina superior sin reaccionar en la corriente que entra y sale de la unidad del receptor de polímero disminuye. La velocidad de producción aumenta debido a una menor cantidad de monómero de α-olefina superior sin reaccionar en el polvo de polímero, por lo que se necesita un polímero más pequeño después de la capacidad de tratamiento en el proceso. La bimodalidad de polímero al menos con respecto al contenido de α-olefina C_4 a C_{10} hace posible ampliar la ventana de proceso y las propiedades del producto que permiten el uso del polímero en una gama más amplia de aplicaciones.

Mediante la selección adecuada de catalizadores, las propiedades y características beneficiosas anteriores de los polímeros y el proceso se pueden ajustar y mejorar aún más.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición de polímero de propileno (polipropileno), que se puede obtener mediante el proceso como se describe anteriormente.

Con respecto a las propiedades preferidas de la composición de polímero de propileno, se puede hacer referencia a las declaraciones hechas anteriormente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a artículos preparados a partir de la composición de polímero de propileno de la invención. Ejemplos típicos de artículos son, por ejemplo, películas que comprenden la composición de polímero de propileno como se describe anteriormente. La película puede estar orientada, monoaxial o biaxialmente. Alternativamente, la película puede no estar orientada. La composición de polímero de propileno puede procesarse en una película mediante métodos conocidos comúnmente tales como moldeo por soplado, moldeo por fundición y moldeo por extrusión. Dichas películas son adecuadas para ser utilizadas en aplicaciones de envasado.

Con respecto a las características preferidas del proceso, el catalizador y la composición del polímero se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente.

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Métodos de medición

Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente solicitud se miden por los métodos descritos a continuación.

Contenido de comonómero por espectroscopía IR

El contenido de 1-buteno se midió mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier cuantitativa (FTIR), como se describe a continuación.

Antes de medir, el polvo estabilizado se comprimió en una prensa de la siguiente manera:

<u>Configuración de compresión para homogeneizar el material:</u>

- temperatura de la prensa: 210 °C
- tiempo de fusión: 90 segundos
- velocidad de enfriamiento: 12 °C/min
- temperatura de desmoldeo: entre 35 °C y 45 °C

Etapa	1	2 (enfriamiento)
Duración (s)	90	900
Temperatura (°C)	210	30
Presión (bar)	0	0

<u>Configuración de compresión para la placa IR:</u>

- temperatura de la prensa: 210 °C
- tiempo de fusión: 45 segundos
- presión de la prensa: 3 etapas (10/30/90 bar)

- velocidad de enfriamiento: 12 °C/min
- temperatura de desmoldeo: entre 35 °C y 45 °C

Etapa	1	2	3	4	5 (enfriamiento)
Duración (s)	45	15	15	15	900
Temperatura (°C)	210	210	210	210	30
Presión (bar)	0	10	30	90	90

Las películas tenían un espesor de entre 260 y 300 µm

Los espectros se han registrado en modo de transmisión. Los ajustes relevantes del instrumento incluyen una ventana espectral de 5000 a 400 números de onda (cm^{-1}), una resolución de 2,0 cm^{-1} y 16 exploraciones. El contenido de buteno de los copolímeros de propileno-buteno se determinó utilizando los valores máximos de los picos corregidos de la línea de base de una banda cuantitativa a 767 cm^{-1}, con la línea de base definida desde 1945 a 625 cm^{-1}. El contenido de comonómero en % en moles se determinó usando un método de espesor de película usando la intensidad de la banda cuantitativa I_{767} (valor de absorbancia) y el espesor (T, en cm) de la película prensada utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ en mol de C4} = [(I_{767}/T) - 1{,}8496]/1{,}8233 \quad \text{(Ecuación 1)}$$

En el caso de los terpolímeros C3C4C2, el contenido de comonómero se determinó utilizando los valores máximos de los picos corregidos de la línea base de las bandas cuantitativas a 767 cm^{-1} para buteno y a 732 cm^{-1} para etileno con la línea base definida de 1945 a 625 cm^{-1}. El contenido de comonómero en % en moles se determinó usando un método de espesor de película usando la intensidad de las bandas cuantitativas (valores de absorbancia I_{767} e I_{732}) y el espesor (T, en cm) de la película prensada usando las siguientes relaciones:

$$\% \text{ en mol de C4} = [(I_{767}/T) - 3{,}1484]/1{,}5555 \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$\% \text{ en mol de C2} = [(I_{732}/T) - 0{,}6649]/1,\ 2511 \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Cálculo del contenido de 1-buteno de la fracción de copolímero de propileno (P2)

$$\frac{C(P) - w(P1)x\,C(P1)}{w(P2)} = C(P2)$$

en donde

- w(P1) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (P1), es decir, el producto del primer reactor (B),
- w(P2) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (P2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (C),
- C(P1) es el contenido de 1-buteno [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (P1), es decir, del producto del primer reactor (B),
- C(P) es el contenido de 1-buteno [en % en peso] del producto obtenido del segundo reactor (C), es decir, la composición final de copolímero de propileno (P),
- C(P2) es el contenido calculado de 1-buteno [% en peso] de la fracción de terpolímero de propileno (P2).

El contenido de etileno o de cualquier otra α-olefina C_4 a C_{10} en el segundo reactor se puede calcular de la misma manera.

Cantidad de solubles en xileno (XS, % en peso)

La cantidad de solubles en xileno se determinó a 25 °C según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

MFR_2

El índice de fluidez MFR_2 se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Temperatura de fusión

Los puntos de fusión (Tm) se determinaron de acuerdo con la normas ISO 11357 en un DSC Q2000 TA Instruments, colocando una muestra de polímero de 5-7 mg, en un recipiente de aluminio de DSC cerrado, calentando la muestra de -10 °C a 225 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 10 min a 225 °C, enfriando de 225 °C a -10 °C, manteniendo durante 5 min a -10 °C, y calentando de -10 °C a 225 °C a 10 °C/min. Los valores informados son los del pico de la

corriente de calor endotérmica determinados a partir de la segunda exploración de calentamiento.

Experimentos de polimerización

Catalizadores:

En los Ejemplos se usaron los siguientes componentes del catalizador de Ziegler-Natta:

Catalizador 1

Catalizador soportado con $MgCl_2$

Primero, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2$ 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 $TiCl_4$ 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 le 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 la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el catalizador se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patentes EP491566, EP591224 y EP586390. El contenido de Ti en el componente catalítico fue del 1,9 % en peso.

Catalizador 2

Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de propilenglicol butil monoéter (en una relación molar de 4/1) a un reactor de 20 l. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20 % de BEM (butil etil magnesio) en tolueno proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

Se mezclaron 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 ml de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 minutos. Después de mezclar, el complejo de Mg obtenido se usó inmediatamente en la preparación del componente catalítico.

Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadieron 26,0 g de complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex® 1 -254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447™. A continuación se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. La mezcla continuó durante 30 minutos a 25 °C, después de lo cual la temperatura del reactor se elevó a 90 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 15 minutos a 90 °C. El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se realizaron a 80 °C bajo agitación durante 30 minutos a 170 rpm. Después de que se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 20-30 minutos y seguido de tratamiento con sifón.

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donador.
Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donador.
Lavado 3: El lavado se realizó con 100 ml de tolueno.
Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.
Lavado 5: El lavado se realizó con 60 ml de heptano bajo agitación de 10 minutos.

A continuación se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 10 minutos mientras se reducía la temperatura a 70 °C con un tratamiento posterior con sifón, seguido de burbujeo de N_2 durante 20 minutos para dar un polvo sensible al aire. El contenido de Ti fue del 3,76 % en peso, excepto en el ejemplo comparativo 15 que fue del 4,10 % en peso.

Como donadores externos se utilizaron los siguientes donadores:

D: diciclopentil dimetoxisilano, n.° CAS 126990-35-0
D1: trimetoxil (1,1,2-trimetilpropil) silano, n.° CAS 142877-45-0

En todos los ejemplos, se utilizó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador organometálico.

Proceso de polimerización

Copolimerización de propilen-1-buteno

En los siguientes ejemplos, se desvelan procesos para producir copolímeros de propilen-1-buteno para mostrar cómo se puede alcanzar la bimodalidad con respecto a la α-olefina superior con una configuración de proceso fluida.

En los presentes ejemplos no se usó etileno en el proceso. El etileno se puede introducir independientemente a la etapa deseada, preferiblemente al primer reactor. Debido a la alta reactividad del etileno, sustancialmente todo el etileno alimentado se consume en el primer reactor, por lo que se alcanza fácilmente la bimodalidad con respecto al etileno. Con la cantidad de etileno, se pueden ajustar las propiedades del polímero, como la temperatura de fusión del polímero final.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en una configuración de proceso como se describe en la Figura 1 (ejemplo comparativo) y en la Figura 2 (ejemplo inventivo). Ambos reactores son reactores de bucle de volúmenes 40 m^3. El reactor B es el Bucle 1 y el reactor C es el Bucle 2. Como comonómero de α-olefina superior se usó 1-buteno. Las alimentaciones de monómeros y las composiciones de polímeros se desvelan en la Tabla 1. EC1 es un ejemplo comparativo e EI1 es un ejemplo inventivo.

La temperatura en los reactores B (Bucle 1) y C (Bucle 2) fue de 65 °C, y la presión de 40 bar (4 MPa).
La división de producción entre los reactores 1 y 2 fue de 65/35.
C_4 en las tablas indica monómero de 1-buteno y P1 la primera fracción de polímero de Bucle 1 (reactor B), P2 la segunda fracción de polímero de Bucle 2 (reactor C) y P la mezcla de polímero final. Los datos de polímeros del Bucle 2 se basan en cálculos. Liq en la tabla indica los monómeros líquidos de propileno y 1-buteno (C3 + C_4) en las alimentaciones.

Tabla 1. Polimerización y datos del producto.

	EC1	EI1
Cat/donador ext.	Cat1/D	Cat1/D
C4 en la extracción 4 (t/h)	18,9	3,0
Liq en la extracción 4 (t/h)	75,0	75,0
C4 en la línea de alimentación 4-C (t/h)	5,9	1,1
Liq en la línea de alimentación 4-C (t/h)	23,2	27,7
C4 en la línea de alimentación 4-B (1/h)	13,0	1,9
Liq en la línea de alimentación 4-B (t/h)	51,8	47,3
C4 en la línea de alimentación 5 (t/h)	-	10,0
C4 en la línea de alimentación 6 (t/h)	-	11,9
Liq en la línea de alimentación 6 (t/h)	-	47,3
C4 en la línea de transferencia 7(t/h)	11,2	10,2
Liq en la línea de transferencia 7(t/h)	31,1	28,4
Producto del Bucle 1		
Producto (l/h)	20,7	18,9
C4 en P1 (% en peso)	9,0	9,0
C4/Liq (% en peso)	36,0	36,0
Producto del Bucle 2		
C4 en P2 (calc) % en peso	7,7	5,6
C4 en Liq % en peso	30,9	20,8
Producto final		
P en la línea de extracción 8 (t/h)	30,0	30,0
C4 en P % en peso	8,6	7,7
C4 en la línea de extracción 8 (t/h)	13,9	9,1

Como se puede ver en la Tabla 1, la bimodalidad con respecto al 1-buteno es mayor en el polímero producido por el proceso de la invención y la cantidad de 1-buteno sin reaccionar del producto final es claramente inferior en el proceso de la invención que en el proceso comparativo.

Las polimerizaciones correspondientes se realizaron usando el catalizador 2 con el donador D o D1 de la siguiente manera: EI2 – cat2/D, EC2 – cat2/D, EI3 – cat2/D1, EC3 – cat2/D1

La cantidad de C_4 fresco agregado en el primer reactor depende de la cantidad de C_4 proveniente de la línea de

reciclaje. La cantidad de alimentación de C_4 se controla a un nivel, donde la cantidad de C_4 en el polímero del Bucle 1 es del 9 % en peso. El resumen de los resultados de EI1 a EI3 y EC1 a EC3 se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidades de C_4 en mezclas de monómeros C_4 + C3 y en polímeros

Ejemplo	C4/Liq en el Bucle 1/% en peso	C4/Liq en el Bucle 2/% en peso	C4 en P1/% en peso	C4 en P2/% en peso*	C4 en el P final/% en peso	C4 en P2/C4 en P1/% en peso/% en peso	Tm/°C
EC1	36,0	30,9	9,0	7,7	8,8	0,86	
EI1	36,0	20,8	9,0	5,6	7,7	0,62	151
EC2	28,0	23,1	9,0	7,6	8,5	0,84	
EI2	27,3	15,5	9,0	5,0	7,6	0,55	151
EC3	22,0	17,3	9,0	6,9	8,2	0,77	
EI3	22,0	11,9	9,0	4,9	7,6	0,54	149

* calculado

Como se puede ver en la Tabla 2, la cantidad de 1-buteno en el polímero del segundo reactor es claramente inferior en los ejemplos de la invención que en los ejemplos comparativos. La relación en peso de C_4 en P2/C_4 en P1 (% en peso/% en peso) es de 0,62 o menos en todos los ejemplos de la invención, mientras que en los ejemplos comparativos la relación es de 0,77 o más.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefinas para producir una composición de copolímero de propileno (P), en donde se hacen reaccionar propileno, α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente etileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un proceso de polimerización de varias etapas que comprende al menos dos reactores de polimerización en suspensión, en donde la composición de copolímero es bimodal con respecto al contenido de α-olefina C_4 a C_{10} y, si está presente, a etileno, y en donde el proceso comprende

- introducir monómero de propileno fresco (C3) a través de la línea (1) en el tanque de alimentación de monómero (A),
- introducir monómeros circulados sin reaccionar desde un receptor de producto (D) a (A) a través de la línea (3),
- dividir la mezcla de monómeros de (A) en una línea de alimentación (4) en una línea de alimentación (4-C), que introduce la mezcla de monómeros a un segundo reactor (C), y a una línea de alimentación (4-B),
- introducir monómero de α-olefina C_4 a C_{10} fresca y opcionalmente etileno en la línea de alimentación (4-B) a través de la línea (5) formando una alimentación combinada en la línea (6),
- introducir la mezcla de monómero combinada a través de la línea (6) al primer reactor (B),
- polimerizar la mezcla de monómeros en el primer reactor (B) para producir una primera mezcla de producto que comprende una primera fracción de polímero (P1) y monómeros sin reaccionar,
- transferir la primera mezcla de producto del reactor (B) al segundo reactor (C) a través de la línea (7),
- continuar la polimerización en el reactor (C) para producir la segunda mezcla de producto que comprende la segunda fracción de polímero (P2) y monómeros sin reaccionar,
- sacar la segunda mezcla de producto con monómeros sin reaccionar del reactor (C) e introducir la mezcla a través de la línea (8) al receptor de producto (D),
- separar los monómeros sin reaccionar de la segunda mezcla de producto en el receptor de producto (D),
- hacer circular al menos parte de los monómeros sin reaccionar de vuelta al tanque de alimentación de monómeros (A) a través de la línea (3) y
- eliminar la composición de copolímero final (P) de (D) a través de la línea 9.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los reactores de polimerización son reactores de bucle.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la α-olefina C_4 a C_{10} es una α-olefina C_4 a C_8, preferiblemente una α-olefina C_4 a C_6, lo más preferiblemente 1-buteno.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación en peso de la cantidad de polímero producido en el primer y segundo reactor se encuentra en el intervalo de 55:45 a 75:25, preferiblemente en el intervalo de 60:40 a 70:30.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de α-olefina C_4 a C_{10} de la primera fracción de polímero (P1) se encuentra en el intervalo del 4 al 12 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 6 al 10 % en peso.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la relación en peso de contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero (P2)/contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción de polímero (P1) se encuentra en el intervalo de 0,35 a 0,65, preferiblemente en el intervalo de 0,40 a 0,63.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la composición final de copolímero de propileno (P) se encuentra en el intervalo del 1 al 12 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso, más preferiblemente del 3 al 9 % en peso.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el contenido de etileno en la composición final de copolímero de propileno (P) se encuentra en el intervalo del 0 al 3 % en peso.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la temperatura de polimerización se encuentra en el intervalo de 50 °C a 80 °C.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el proceso comprende la etapa de prepolimerización en línea.

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el catalizador de Ziegler-Natta comprende un componente catalítico soportado con $MgCl_2$ o un componente catalítico autoportante preparado por el método de solidificación en emulsión o por el método de precipitación.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el catalizador comprende un cocatalizador de un compuesto metálico del Grupo 13, preferiblemente aluminio, y un donador externo, preferiblemente un donador de un compuesto de silano.

13. Una composición de copolímero de propileno que es bimodal con respecto al contenido de α-olefina C_4 a C_{10} y opcionalmente a etileno, en donde la relación en peso del contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero (P2)/contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción de polímero (P1) se encuentra en el intervalo de 0,35 a 0,65, preferiblemente en el intervalo de 0,40 a 0,63.

14. Una composición de copolímero de propileno según la reivindicación 13, en donde el contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la primera fracción de polímero (P1) se encuentra en el intervalo del 4 al 12 % en peso y el contenido de α-olefina C_4 a C_{10} en la segunda fracción de polímero (P2) se encuentra en el intervalo del 1,4 al 7,8 % en peso.

15. Uso de la composición de copolímero de propileno de la reivindicación 13 o 14 para producir artículos, preferiblemente películas.

16. Un artículo que comprende la composición de copolímero de propileno según la reivindicación 13 o 14.

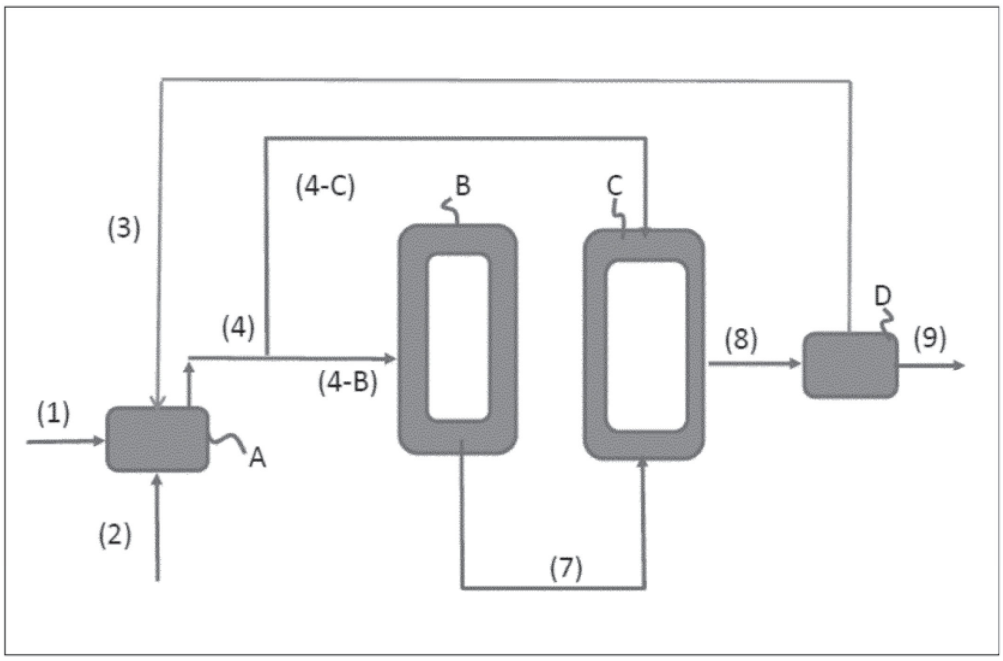


FIGURA 1

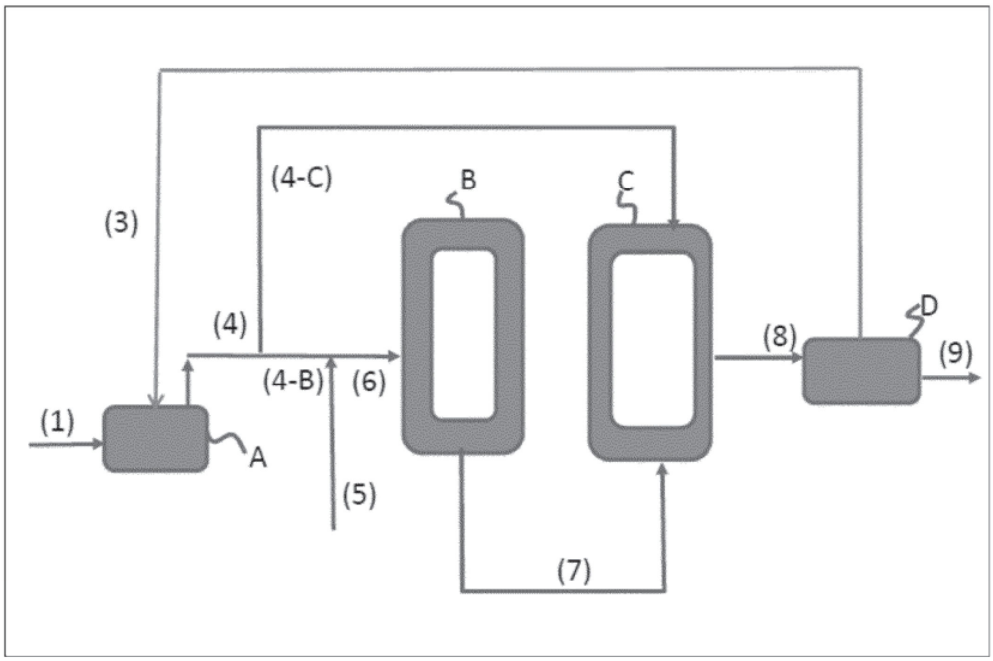


FIGURA 2