

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 872 877**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2018 PCT/EP2018/055537**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18177701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2018 E 18709007 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021 EP 3601376**

54 Título: **Proceso para la polimerización de fase gaseosa de olefinas**

30 Prioridad:

27.03.2017 EP 17162954

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

03.11.2021

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MEI, GABRIELE;
MAZZUCCO, ANTONIO;
CAPUTO, TIZIANA;
BALESTRA, ENRICO;
TARTARI, DAVIDE y
MASSARI, PAOLA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 872 877 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

Proceso para la polimerización de fase gaseosa de olefinas

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con un proceso de fase gaseosa para la preparación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El desarrollo de catalizadores para la polimerización de olefina Ziegler-Natta que tienen una actividad y selectividad altas ha derivado en el uso diseminado a escala industrial de procesos en donde la polimerización de olefinas se lleva a cabo en un medio gaseoso en presencia de un catalizador sólido.

10 Una tecnología utilizada ampliamente para los procesos de polimerización de fase gaseosa es la tecnología de lecho fluidizado. En procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa, el polímero se mantiene en una zona cilíndrica vertical, el llamado lecho polimérico. Los gases de reacción que salen del reactor son tomados por un compresor, se enfrían y se devuelven, junto con monómeros de relleno y cantidades adecuadas de hidrógeno, a la parte inferior del lecho polimérico a través de una placa de distribución. El arrastre de sólido del gas que sale del reactor está limitado por
15 un dimensionamiento adecuado de la parte superior del reactor denominado francobordo (es decir, el espacio entre la superficie del lecho superior y el punto de salida del gas), donde la velocidad del gas disminuye, y en algunos diseños, por la interposición de ciclones en la línea de salida de gases. La tasa de flujo de los monómeros gaseosos en circulación se fija para garantizar una velocidad en el rango adecuado encima de la velocidad de fluidización mínima y debajo de la «velocidad de transporte». El calor de reacción se remueve exclusivamente mediante el
20 enfriamiento del gas en circulación. La composición de la fase gaseosa controla la composición del polímero, mientras que la cinética de la reacción es controlada por la adición de gases inertes.

Como los reactores de lecho fluidizado se aproximan muy de cerca al comportamiento ideal de un «reactor de tanque con agitación continua» (CSTR), es muy difícil obtener productos que son una mezcla homogénea de tipos
25 diferentes de cadenas poliméricas. De hecho, la composición de la mezcla gaseosa que está en contacto con la partícula polimérica en crecimiento es fundamentalmente la misma para todo el tiempo de residencia de la partícula en el reactor.

Un proceso para la polimerización de olefina en fase gaseosa, el cual representa una tecnología en fase gaseosa alternativa a una tecnología de reactor de lecho fluidizado se divulga en una patente anterior del Solicitante EP1012195B1 o WO2009/080660. Este proceso de polimerización, llamado reactor de circulación de zonas
30 múltiples (MZCR), se lleva a cabo en un reactor en fase gaseosa que tiene dos zonas de polimerización interconectadas. Las partículas poliméricas fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización, denominada «tubo ascendente», en condiciones de fluidización rápida o transporte, dejan dicho tubo ascendente e ingresan a una segunda zona de polimerización, denominada «tubo descendente», a través de la cual fluyen en una forma
35 densificada en la acción de gravedad. Se establece una circulación continua del polímero entre el tubo ascendente y el tubo descendente.

De conformidad con la descripción de EP1012195B1, es posible obtener, en el aparato de polimerización allí divulgado, dos zonas de polimerización con composición diferentes mediante la incorporación de una corriente gaseosa/líquida, denominada «corriente de barrera» en la parte superior del tubo descendente. La corriente gaseosa/líquida actúa como una barrera para la fase gaseosa que proviene del tubo ascendente, y es capaz de establecer un flujo de gas neto hacia arriba en la porción superior del tubo descendente. El flujo de gas establecido hacia arriba tiene el efecto de prevenir que la mezcla de gas presente en el tubo ascendente ingrese en el tubo descendente. El proceso de polimerización, descrito en detalle en EP1012195B1, es particularmente útil para
40 preparar, en un reactor único, polímeros de olefina de peso molecular amplio y, particularmente, polímeros de olefina multimodales, donde el término multimodal se refiere a la modalidad de distribución de peso molecular. Tal como se utiliza en la técnica, y también en la presente, multimodal incluirá bimodal. Estos polímeros pueden obtenerse a partir de la polimerización de olefinas en una cascada de dos o más reactores de polimerización o en diferentes zonas de un reactor MZCR con distintas condiciones de reacción. De esta forma, la "modalidad" indica cuántas condiciones de polimerización diferentes se utilizaron para preparar la poliolefina, independientemente si esta
45 modalidad de la distribución del peso molecular puede reconocerse como máximos separados en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) o no. Además de la distribución del peso molecular, el polímero de olefina también puede tener una distribución de comonómeros. En una realización, el contenido promedio de
50

comonómeros de cadenas poliméricas con un peso molecular más alto es más alto que el contenido promedio de comonómeros de cadenas poliméricas con un peso molecular más bajo. Sin embargo, también es posible emplear condiciones de reacción idénticas o muy similares en todos los reactores de polimerización de la cascada de reacción y, de esta manera, preparar polímeros de olefinas con un peso molecular estrecho o monomodales.

- 5 WO2011/144489 describe la preparación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprenden un copolímero de propileno aleatorio (RACO) y un copolímero de propileno elastomérico (BIPO) con un proceso de polimerización MZCR como se describe en EP1012195B1, donde el RACO se produce en el tubo descendente y el BIPO en el tubo ascendente. Sin embargo, este enfoque para producir RAHECO en MZCR tiene sus desventajas, que incluyen baja fiabilidad y una limitación significativa en el rendimiento en la medida en que el
- 10 componente minoritario (BIPO) se produce en la zona del reactor con la productividad más baja. Además, existen limitaciones en la obtención de RAHECO que tengan una tasa de flujo de fusión alta, y a la vez, un componente BIPO de peso molecular alto.

Por lo tanto, es deseable proporcionar un proceso mejorado para la preparación de RAHECO en un reactor de polimerización alto con alto rendimiento, alta fiabilidad y mayor capacidad para obtener RAHECO con una tasa de

15 flujo de fusión alta con un componente BIPO de alto peso molecular.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprenden un copolímero de propileno aleatorio (RACO) y un copolímero de propileno elastomérico (BIPO), donde el proceso se lleva a cabo en un reactor que tiene dos zonas de polimerización

20 interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, donde las partículas poliméricas en crecimiento:

- (a) fluyen a través de dichas primeras zonas de polimerización, el tubo ascendente, en condiciones de fluidización rápida en presencia de propileno y de etileno y/o una alfa-olefina que tiene entre 4 y 10 átomos de carbono, y obtienen, así el copolímero de propileno aleatorio (RACO);
- 25 (b) salen del tubo ascendente e ingresan en las zonas de polimerización mencionadas, el tubo descendente a través del cual fluyen en dirección descendente en una forma densificada en presencia de propileno y de etileno y/o alfa-olefina que tienen entre 4 y 10 átomos de carbono, donde la concentración de etileno y/o de alfa-olefina en el tubo descendente es mayor que en el tubo ascendente, y se obtiene así el copolímero de propileno elastomérico (BIPO);
- c) salen del tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo una circulación del polímero entre el tubo ascendente y el tubo descendente;

30 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra una configuración esquemática de un MZCR en fase gaseosa que tiene dos zonas de polimerización interconectadas para llevar a cabo el proceso de polimerización de la presente invención, sin restringir la invención a las realizaciones aquí ilustradas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

35 En la primera zona de polimerización (tubo ascendente), las condiciones de fluidización rápida se establecen mediante la incorporación de una mezcla de gas que comprende una o más alfa-olefinas a una velocidad mayor que la velocidad de transporte de las partículas poliméricas. La velocidad de la mezcla de gas comprende en general entre 0,5 y 15 m/s, preferiblemente entre 0,8 y 5 m/s. Los términos «velocidad de transporte» y «condiciones de fluidización rápida» son bien conocidos en la técnica; para una definición, véase, por ejemplo "D. Geldart, Gas

40 Fluidisation Technology, páginas 155 y siguientes, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

En la segunda zona de polimerización (tubo descendente), las partículas poliméricas fluyen en la acción de gravedad en forma densificada, de modo que se logran valores altos de densidad del sólido (masa del polímero por volumen del reactor), la densidad del sólido se aproxima a la densidad aparente del polímero. A lo largo de la presente descripción, una "forma densificada" del polímero implica que la relación entre la masa de partículas de

45 polímero y el volumen del reactor es mayor que el 80% de la "densidad aparente verdadera" del polímero obtenido. La "densidad aparente verdadera" de un polímero es un parámetro bien conocido por los entendidos en la técnica. En virtud de lo anterior, está claro que en el tubo descendente el polímero fluye hacia abajo en un flujo pistón y solo pequeñas cantidades de gas son arrastradas con las partículas de polímero.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, las dos zonas de polimerización interconectadas se operan de tal manera que se impida el ingreso total o parcial de la mezcla de gas que proviene del tubo ascendente en el tubo descendente mediante la introducción de una corriente líquida y/o gaseosa en la parte superior del tubo descendente, denominada "corriente de barrera", que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente. Para cumplir con esta función del proceso, se colocan una o más líneas de alimentación en la corriente de barrera en el tubo descendente cerca del límite superior del volumen ocupado por las partículas poliméricas que fluyen hacia abajo en una forma densificada.

Esta mezcla líquida/gaseosa colocada en la parte superior del tubo descendente reemplaza, parcialmente, la mezcla de gas arrastrada con las partículas poliméricas que ingresan en el tubo descendente. La evaporación parcial del líquido en la corriente de barrera genera en la parte superior del tubo descendente, un flujo de gas que se mueve contra-corriente respecto del flujo del polímero descendente, actuando así como una barrera a la mezcla de gas que proviene del tubo ascendente y que es arrastrada entre las partículas poliméricas. La barrera de líquido/gas colocada en la parte superior del tubo descendente se puede espolvorear sobre la superficie de las partículas poliméricas: la evaporación del líquido proporcionará el flujo de gas ascendente requerido.

La alimentación de la corriente de barrera ocasiona una diferencia en las concentraciones de monómeros y/o hidrógeno (regulador del peso molecular) dentro del tubo ascendente y el tubo descendente, para que se pueda producir un polímero bimodal.

Se sabe que, en un proceso de polimerización en fase gaseosa, la mezcla de reacción comprende, además de los monómeros gaseosos, diluyentes de polimerización inertes y agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, útiles para regular el peso molecular de las cadenas poliméricas resultantes. Los diluyentes de polimerización se seleccionan, preferentemente, de alcanos C2-C8, preferentemente propano, isobutano, isopentano y hexano. El propano se usa preferiblemente como el diluyente de polimerización en la polimerización en fase gaseosa de la invención, de modo que el propano líquido está inevitablemente contenido en la corriente de barrera, que se alimenta a la parte superior del tubo descendente.

En una realización, la corriente de barrera comprende:

- i. entre un 10 y un 100% en mol de propileno;
- ii. entre un 0 y un 80% en mol de etileno;
- iii. entre un 0 y un 30% en mol de propano;
- iv. entre un 0 y un 5% en mol de hidrógeno.

Las composiciones indicadas anteriormente de la corriente de barrera se pueden obtener a partir de la condensación de una parte de los monómeros y propano frescos, y dicha parte condensada se coloca en la parte superior del tubo descendente en una forma líquida. De acuerdo con una realización, las composiciones adecuadas anteriores de la corriente de barrera derivan de la condensación y/o destilación de parte de una corriente gaseosa continuamente reciclada al reactor que tiene dos zonas de polimerización interconectadas.

El líquido y/o gas adicionales de la composición adecuada se pueden colocar a lo largo del tubo descendente en un punto por debajo de la corriente de barrera.

La corriente de gas de reciclado generalmente se extrae de un separador de gas/sólido colocado hacia abajo del tubo ascendente, se enfría mediante el paso a través de un termocambiator externo y luego se recicla a la parte inferior del tubo ascendente. Por supuesto, la corriente de gas de reciclado comprende, además de los monómeros gaseosos, también los componentes de polimerización inertes, tales como propano, y agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno. Además, la composición de la corriente de barrera derivada de la condensación y/o destilación de la corriente de reciclado de gas puede ajustarse adecuadamente alimentando monómeros de relleno líquido y propano antes de su introducción en la parte superior del tubo descendente.

Los parámetros operativos de temperatura y presión son aquellos que son habituales en los procesos de polimerización catalítica de fase gaseosa. Por ejemplo, en los tubos ascendente y descendente, la temperatura oscila, generalmente entre 60°C y 120°C, mientras que la presión puede oscilar entre 5 y 40 bar.

El proceso de la presente invención, se describirá ahora a continuación en detalle con referencia a la Figura 1 incluida, que es una representación diagramática y que debe considerarse ilustrativa y no limitativa del alcance de la invención. El reactor de polimerización que se muestra en la Figura 1 comprende una primera zona de polimerización 1 (tubo ascendente), en donde las partículas de polímero fluyen hacia arriba en condiciones de fluidización rápida a lo largo de la dirección de la flecha A y una segunda zona de polimerización 2 (tubo

descendente), en donde las partículas de polímero fluyen hacia abajo bajo la acción de la gravedad a lo largo de la dirección de la flecha B.

5 La porción superior del tubo ascendente 1 está conectada a un separador de sólido/gas 3 por la sección de interconexión 4. El separador 3 retira la mayor parte de los monómeros sin reaccionar de las partículas de polímero y el polímero retirado de la parte inferior del separador 3 ingresa a la porción superior del tubo descendente 2. Los monómeros sin reaccionar separados, opcionalmente junto con diluyentes de polimerización, tales como propano, fluyen hacia arriba a la parte superior del separador 3 y se reciclan sucesivamente a la parte inferior del tubo ascendente 1 a través de la línea de reciclaje 5.

10 Una mezcla que comprende uno o más monómeros de olefina, hidrógeno como el regulador del peso molecular y propano como el diluyente de polimerización, se alimenta al reactor de polimerización a través de una o más líneas M, que se colocan adecuadamente a lo largo de la línea de reciclaje de gas 5, de acuerdo con el conocimiento de un entendido en la técnica.

15 Los componentes del catalizador, opcionalmente después de un paso de prepolimerización, se introducen continuamente en el tubo ascendente 1 a través de la línea 6. El polímero producido puede descargarse del reactor a través de una línea 7, que puede colocarse en la porción inferior del tubo descendente 2 de modo que, debido al flujo compacto de polímero densificado, la cantidad de gas arrastrado con el polímero descargado se minimiza. Al insertar una válvula de control (no se muestra) en la línea de descarga de polímero 7, se vuelve posible controlar continuamente la tasa de flujo del polímero producida por el reactor de polimerización. Las líneas de descarga poliméricas se pueden colocar en la parte inferior del tubo descendente (no se muestra).

20 El reactor de polimerización comprende además una sección de transporte 8 que conecta la parte inferior del tubo descendente 2 con la región inferior del tubo ascendente 1. La parte inferior del tubo descendente 2 converge en una leve restricción 9. Una válvula de control 10 con una abertura ajustable puede colocarse dentro de la restricción 9. La tasa de flujo F_p del polímero circulado continuamente entre el tubo descendente 2 y el tubo ascendente 1 se ajusta por el nivel de abertura de la válvula de control 10. La válvula de control 10 puede ser una válvula mecánica, como una válvula de mariposa, una válvula de bola, etc. Una corriente de gas de dosificación se coloca en la parte inferior del tubo descendente 2 por medio de una línea 11 colocada a una corta distancia por encima de la restricción 9. El gas de dosificación a introducir a través de la línea 10 puede tomarse de la línea de reciclaje 5. En síntesis, la F_p de flujo de las partículas de polímero circuladas entre el tubo descendente 2 y el tubo ascendente 1 puede ajustarse al variar la abertura de la válvula de control 10 en la parte inferior del tubo descendente y/o al variar la tasa de flujo del gas de dosificación que ingresa al tubo descendente a través de la línea 11. La tasa de flujo del gas de dosificación se ajusta por medio de una válvula de control 18, que está dispuesta adecuadamente en la línea 11.

35 La sección de transporte 8 está diseñada como un codo que desciende de la parte inferior del tubo descendente 2 hacia la región inferior del tubo ascendente 1. Más aun, un gas portador se introduce a través de la línea 12 en la entrada de la sección de transporte 8. La tasa de flujo del gas portador se ajusta por medio de una válvula de control 13, que está dispuesta adecuadamente en la línea 12.

40 El gas portador también se puede extraer de la línea de reciclaje de gas 5. Específicamente, la corriente de reciclaje de gas de la línea 5 se somete primero a compresión por medio de un compresor 14 y un porcentaje menor de la corriente de reciclaje pasa a través de la línea 12, ingresando así a la sección de transporte 8 y diluyendo la fase sólida de polímero que fluye a través de la sección de transporte 8. La mayor parte de la corriente de reciclaje, corriente abajo del compresor 14, se somete a enfriamiento en un termocambiador 15 y sucesivamente se introduce a través de la línea 16 en la parte inferior del tubo ascendente 1 a una alta velocidad, de modo de asegurar las condiciones de fluidización rápida en el lecho de polímero que fluye a lo largo del tubo ascendente 1.

45 El gas portador se fusiona con el polímero densificado que surge del tubo descendente 2 en la porción de entrada de la sección de transporte 8, después de salir de las ranuras de la rejilla de distribución de gas 17. En la realización que se muestra en la Figura 1 el extremo superior de la rejilla de distribución 17 coincide con la entrada de la sección de transporte 8 y la rejilla de distribución 17 se extiende a lo largo del codo de la sección de transporte 8 para un ángulo $\alpha=60^\circ$. La rejilla de distribución de gas 17 se forma por una pluralidad de bandejas fijadas a la sección de transporte 8 de manera de formar ranuras en el área superpuesta de las bandejas adyacentes. Una descripción detallada de la rejilla de distribución de gas 17 puede encontrarse en WO 2012/031986.

50 El hidrógeno y el (los) comonómero(s) de etileno y/o una alfa-olefina C4-C10 se dispersan previamente en el monómero líquido L1 y/o L2 como se describió anteriormente o, alternativamente, en una fracción de gas reciclado tomado de la línea de reciclaje 5 a través de la línea 24, y luego se alimenta al reactor (tasa de flujo A2, línea 22 medida por una o más válvulas 23).

Como también se describe en WO 2011/029735, las tasas de flujo de la composición antiestática pueden alimentarse en el reactor en la parte inferior del tubo ascendente (tasa de flujo A3, línea 25 medida por la válvula 26) o en la línea de reciclaje de gas principal 5 (tasa de flujo A4, línea 27 medida por la válvula 28).

5 El reactor de polimerización se puede operar ajustando apropiadamente las condiciones de polimerización y la concentración de monómeros e hidrógeno en el tubo ascendente y en el tubo descendente, a fin de adaptar o ajustar las RAHECO obtenibles A estos efectos, puede evitarse parcialmente o totalmente que la mezcla de gas que arrastra las partículas de polímero y que surge del tubo ascendente ingrese al tubo descendente, de modo de polimerizar dos composiciones de monómeros diferentes en el tubo ascendente y el tubo descendente. Este efecto puede lograrse al alimentar una corriente de barrera gaseosa y/o líquida a través de una línea ubicada en la porción superior del tubo descendente. La corriente de barrera debería tener una composición diferente de la composición de gas presente dentro del tubo ascendente. La tasa de flujo de la corriente de barrera puede ajustarse, de modo que se genera un flujo hacia arriba de gas contra-corriente al flujo de las partículas de polímero, particularmente en la parte superior del tubo descendente, actuando así como una barrera a la mezcla de gas que surge del tubo ascendente. Para más detalles respecto a este efecto de barrera en la parte superior del tubo descendente, se hace referencia a la divulgación de EP 1012195 A1.

20 El proceso de la invención aumenta la capacidad para obtener RAHECO con una tasa de flujo de fusión alta con un componente BIPO de alto peso molecular. De hecho, al incorporar cantidades adecuadas de hidrógeno en el tubo ascendente, es posible disminuir, en gran medida, el peso molecular del componente RACO, y así, obtener una RAHECO final con una tasa de flujo de fusión bastante alta. Asimismo, al colocar una corriente de barrera con poco hidrógeno o sin hidrógeno permite obtener un componente BIPO de alto peso molecular en el tubo descendente.

25 De acuerdo con una realización, el reactor que tiene dos zonas de polimerización interconectadas puede colocarse corriente arriba o corriente abajo de uno o más reactores de polimerización adicionales sobre la base de tecnologías convencionales de fase líquida y/o gaseosa, dando lugar de este modo a un proceso de polimerización en etapas múltiples secuenciales. Por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado puede utilizarse para preparar un primer componente de polímero que se alimenta sucesivamente en un reactor en fase gaseosa de Figura 1 para preparar un segundo y un tercer componente de polímero.

30 El proceso de la invención puede llevarse a cabo utilizando catalizadores de polimerización de olefina habituales, particularmente catalizadores Ziegler-Natta en base a titanio, catalizadores Phillips en base a óxido de cromo y catalizadores de sitio único A los efectos de la presente divulgación, los catalizadores de sitio único son catalizadores en base a compuestos de coordinación de metales de transición químicamente uniformes, como, por ejemplo, catalizadores de metaloceno. Además, también es posible utilizar mezclas de dos o más catalizadores diferentes. Estos sistemas catalizadores mezclados pueden designarse catalizadores híbridos.

De conformidad con una realización, el proceso de la invención se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta que comprenden:

- 35
- i. un componente de catalizador sólido que comprende Mg, Ti, un halógeno y un compuesto donador de electrones (donador interno),
 - ii. un compuesto de alquilaluminio, y
 - iii. opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).

40 El componente (i) puede prepararse poniendo en contacto un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y opcionalmente un compuesto donador de electrones. El haluro de magnesio puede ser $MgCl_2$ en una forma activa que es ampliamente conocido de la bibliografía de patente como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Los compuestos de titanio pueden ser $TiCl_4$ o $TiCl_3$. También pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

45 Compuestos donadores de electrones para preparar catalizadores tipo Ziegler son por ejemplo alcoholes, glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres alifáticos. Estos compuestos donadores de electrones pueden utilizarse solos o en mezclas con otros compuestos donadores de electrones.

50 Otros componentes de catalizadores sólidos que pueden utilizarse son los basados en un óxido de cromo soportado en un óxido refractario, tal como sílice, y activados por un tratamiento con calor. Los catalizadores obtenibles a partir de estos componentes consisten en trióxido de cromo (VI) químicamente fijado en gel de sílice. Estos catalizadores se producen en condiciones de oxidación mediante calentamiento de geles de sílice que han sido adulterados con sales de cromo(III) (precursor o precatalizador). Durante este tratamiento con calor, el cromo(III) se oxida y convierte en cromo(VI), el cromo(VI) se fija y el grupo hidroxilo del gel de sílice se elimina como agua.

Otros componentes de catalizadores sólidos que pueden utilizarse son catalizadores de un solo sitio soportados en un portador, tal como catalizadores de metalloceno que comprenden:

- i. al menos un compuesto de metal de transición que contiene al menos un enlace n; y
- 5 ii. al menos un cocatalizador seleccionado de un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquilmetaloceno.

De acuerdo con realizaciones de la divulgación, cuando el catalizador incluye un compuesto de alquilaluminio, tal como en catalizadores de Ziegler Natta, la relación molar entre el componente y el componente de alquilaluminio introducido en el reactor de polimerización es de 0,05 a 3 o de 0,1 a 2 o de 0,5 a 1.

- 10 Los catalizadores pueden someterse opcionalmente a prepolimerización antes de alimentarse en el reactor de polimerización. En una realización, la prepolimerización ocurre en un reactor a bucle. La prepolimerización del sistema de catalizadores puede llevarse a cabo a una temperatura baja, en un rango de 0°C a 60 °C.

- 15 Se pueden agregar aditivos, rellenos y pigmentos convencionales, comúnmente usados en polímeros de olefina, tales como agentes nucleantes, aceites de extensión, rellenos minerales y otros pigmentos orgánicos e inorgánicos. En particular, la adición de rellenos inorgánicos, como talco, carbonato de calcio y rellenos minerales, también mejora algunas propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad y HDT. El talco también puede tener un efecto nucleante.

Los agentes nucleantes se agregan a las composiciones de la presente invención en cantidades que oscilan entre un 0,05 y un 2% en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 1% en peso, respecto del peso total, por ejemplo.

Ejemplos

- 20 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención sin ningún propósito limitante.

Métodos de prueba

Tasa de flujo de fusión (MFR "L")

Determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2.16 Kg)

¹³C NMR de copolímeros de propileno/etileno

- 25 Los espectros ¹³C NMR se adquirieron en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con una criosonda, que funciona a 160,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a 120 °C.

- 30 El pico del carbono Sββ (nomenclatura de acuerdo con "la distribución de secuencia de monómero en caucho etileno-propileno medida mediante 13C RMN. 3. Wilkes, Macromolecules, 1977, 10, 536) se utilizó como referencia interna a 29,9 ppm. Las muestras se disuelven en 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 a 120 °C con un 8 % de concentración p/v. Cada espectro fue adquirido con un pulso de 90°, 15 segundos de demora entre impulsos y CPD para eliminar el acoplamiento 1H-13C. 512 aumentos transitorios fueron almacenados en puntos de datos de 32K utilizando una ventana espectral de 9000 Hz.

- 35 Las asignaciones de los espectros, la evaluación de la distribución de la tríada y la composición se realizaron de acuerdo con Kakugo ("Determinación de RMN de carbono-13 de la distribución de la secuencia monomérica en copolímeros de etileno-propileno preparados con cloruro de tricloruro de δ-titanio-dietilaluminio" M. Kakugo, Y . Naito,

ES 2 872 877 T3

$$PPP = 100 T\beta\beta/S \quad PPE = 100 T\beta\delta/S \quad EPE = 100 T\delta\delta/S$$

$$PEP = 100 S\beta\beta/S \quad PEE = 100 S\beta\delta/S \quad EEE = 100 (0.25 S\gamma\delta + 0.5 S\delta\delta)/S$$

$$S = T\beta\beta + T\beta\delta + T\delta\delta + S\beta\beta + S\beta\delta + 0.25 S\gamma\delta + 0.5 S\delta\delta$$

El porcentaje molar del contenido de etileno se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

$$E\% \text{ mol} = 100 * [PEP+PEE+EEE]$$

El porcentaje en peso del contenido de etileno se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

$$E\% \text{ p} = \frac{100 * E\% \text{ mol} * MWE}{E\% \text{ mol} * MWE + P\% \text{ mol} * MWP}$$

donde el %p mol es el porcentaje molar del contenido de propileno, mientras que MWE y MWP son los pesos moleculares de etileno y propileno, respectivamente.

El producido de la relación de reactividad $r_1 r_2$ se calculó de conformidad con Carman (C.J. Carman, R.A. Harrington y C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 1977; 10, 536) como:

La tacticidad de las secuencias de propileno se calculó como contenido en mm a partir de la relación de PPP mmT $\beta\beta$ (28,90-29,65 ppm) y todo mmT $\beta\beta$ (29,80-28,37 ppm)

15 Fracción soluble en xileno (XS)

La fracción soluble en xileno (XS) se midió de conformidad con la ISO 16152:2005 pero con las siguientes desviaciones:

- el volumen de la solución polimérica fue de 250mL en lugar de 200mL;
- la etapa de precipitación se produjo a 25°C durante 30 minutos, pero durante los 10 minutos finales, la solución polimérica se mantuvo bajo agitación con un agitador magnético en vez de no agitar en absoluto;
- la etapa de secado final se realizó al vacío a 70°C en lugar de 100°C.

XS se expresa como un porcentaje en peso de los 2,5 gramos originales del polímero.

Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno (XSIV)

Determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C. Módulo de elasticidad (MEF)

Determinado de conformidad con ISO 178.

25 Temperatura de fusión (Tm) y temperatura de cristalización (Tc)

Determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de conformidad con el método ASTM D3417 que es equivalente al método ISO 11357/1 y 3.

Ejemplo 1 (invención)

Preparación del componente catalizador sólido Ziegler-Natta

30 El catalizador Ziegler-Natta se preparó de conformidad con el Ejemplo 5, líneas 48-55 de la patente europea EP728769B1.

Preparación del sistema catalizador - precontacto

Antes de introducirlo a los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido anteriormente descrito se puso en contacto con trietilaluminio (TEAL) y con dicitopentildimetoxisilano (donador D) en condiciones informadas en la Tabla 1.

5 Prepolimerización

El sistema catalizador se somete a tratamiento de prepolimerización a 20°C mediante su mantenimiento en suspensión en propileno líquido durante un tiempo de residencia de 9 minutos antes de introducirlo al reactor de polimerización.

Polimerización

- 10 La polimerización se llevó a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, como se describe en la patente europea EP782587. El hidrógeno se utilizó como un regulador del peso molecular. Las partículas poliméricas que salen de la etapa de polimerización se sometieron a un tratamiento de vapor para remover los monómeros sin reaccionar y se secaron en flujo de nitrógeno.
- 15 El precontacto principal, las condiciones de prepolimerización y polimerización y las cantidades de monómeros e hidrógeno colocados en el reactor de polimerización se informan en la Tabla 1. Los datos de caracterización para los polímeros obtenidos se informan en la Tabla 2.

Ejemplo 4C (comparativo)

- 20 Se trabajó como en el ejemplo 1 excepto que la polimerización se llevó a cabo de conformidad con el procedimiento divulgado en WO2011/144489, es decir, se produjo RACO en el tubo descendente y BIPO en el tubo ascendente.

El precontacto principal, las condiciones de prepolimerización y polimerización y las cantidades de monómeros e hidrógeno colocados en el reactor de polimerización se informan en la Tabla 1. Los datos de caracterización para los polímeros obtenidos se informan en la Tabla 2.

- 25 Al comparar los resultados del ejemplo 2 con aquellos del ejemplo comparativo 4C, se puede ver que, para la tasa de flujo de fusión comparable de RAHECO, el proceso de la invención permite obtener un componente BIPO con un peso molecular más alto.

Tabla 1 - Condiciones del proceso

| Ejemplo | | 1 | 2 | 3 | 4C |
|----------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| PRECONTACTO | | | | | |
| Temperatura | °C | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Tiempo de residencia | min | 13 | 13 | 15 | 13 |
| TEAL/catalizador | p/p | 6 | 6 | 6 | 5 |
| TEAL/donador externo | g/g | 4 | 4 | 4 | 4 |
| PREPOLIMERIZACIÓN | | | | | |
| Temperatura | °C | 20 | 20 | 20 | 25 |
| Tiempo de residencia | min | 8 | 8 | 9 | 11 |
| POLIMERIZACIÓN | | | | | |
| Temperatura | bar-g | 63 | 63 | 65 | 65 |
| Presión | bar-g | 23 | 23 | 27 | 22 |
| Tiempo de residencia | min | 100 | 116 | 135 | 121 |

| | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rendimiento | kg/kg | 36000 | 33000 | 34000 | 11000 |
| Relación entre el rendimiento real y el rendimiento nominal | %p | 120 | 100 | 100 | 50 |
| Duración de la ejecución | Días | >7 | >7 | >7 | 0,5 |
| Retención de corriente de split tubo ascendente | %p | 38 | 38 | 38 | 20 |

| POLIMERIZACIÓN | | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|
| Retención de corriente de split tubo descendente | %p | 62 | 62 | 62 | 80 |
| $C_2^- / C_2^- + C_3^-$ tubo ascendente | mol/mol | 0,036 | 0,011 | 0,015 | 0,125 |
| $C_2^- / C_2^- + C_3^-$ tubo descendente | mol/mol | 0,064 | 0,038 | 0,017 | 0,009 |
| H_2 / C_3^- Tubo ascendente | mol/mol | 0,070 | 0,016 | 0,244 | 0,015 |
| H_2 / C_2^- tubo descendente | mol/mol | 0,176 | 0,003 | 2,2 | 0,210 |
| Notas: C_2^- = etileno; C_3^- = propileno; H_2 = hidrógeno; División = cantidad de polímero preparado en el reactor en cuestión referido al peso total. | | | | | |

Tabla 2 - Caracterización del polímero

| Ejemplo | | 1 | 2 | 3 | 4C |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MFR (230°C/2,16kg) | g/10' | 2,91 | 0,14 | 27,4 | 0,48 |
| Unidades de etileno | %p | 9,2 | 8,3 | 3,9 | 9,6 |
| XS | % | 27,0 | 19,6 | 7,8 | 30 |
| XSIV | dl/g | 2,44 | 5,03 | 0,77 | 2,69 |
| Módulo de elasticidad | MPa | 360 | 670 | 1060 | 395 |
| Tm | °C | 134,9 | 146,3 | 146,3 | 142,2 |
| Tc | °C | 87,5 | 94,7 | 96,1 | 95,3 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de composiciones de copolímero de propileno heterofásico que comprenden un copolímero de propileno aleatorio y un copolímero de propileno elastomérico, donde el proceso se lleva a cabo en un reactor que tiene dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, donde las partículas poliméricas en crecimiento:
- 10 a) fluyen a través de dichas primeras zonas de polimerización, el tubo ascendente, en condiciones de fluidización rápida en presencia de propileno y de etileno y/o una alfa-olefina que tiene entre 4 y 10 átomos de carbono, y obtienen, así el copolímero de propileno aleatorio;
- 10 b) salen del tubo ascendente e ingresan en las zonas de polimerización mencionadas, el tubo descendente a través del cual fluyen en dirección descendente en una forma densificada en presencia de propileno y de etileno y/o alfa-olefina que tienen entre 4 y 10 átomos de carbono, donde la concentración de etileno y/o de alfa-olefina en el tubo descendente es mayor que en el tubo ascendente, y se obtiene así el copolímero de propileno elastomérico;
- 15 c) salen del tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo una circulación entre el tubo ascendente y el tubo descendente
- 20 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde las dos zonas de polimerización interconectadas se pueden operar de tal manera que se impida el ingreso total o parcial de la mezcla de gas que proviene del tubo ascendente en el tubo descendente mediante la introducción de una corriente líquida y/o gaseosa en la parte superior del tubo descendente, denominada "corriente de barrera", que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, donde se colocan una o más líneas de alimentación en la corriente de barrera en el tubo descendente cerca del límite superior del volumen ocupado por las partículas poliméricas que fluyen hacia abajo en una forma densificada.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 2 o 3, donde la corriente de barrera comprende propano.
- 25 5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, donde la corriente de barrera comprende:
- i. entre un 10 y un 100% en mol de propileno;
- ii. entre un 0 y un 80% en mol de etileno;
- iii. entre un 0 y un 30% en mol de propano;
- iv. entre un 0 y un 5% en mol de hidrógeno.
- 30 6. El proceso de conformidad con la reivindicación 5, donde la composición de la corriente de barrera deriva de la condensación y/o destilación de parte de una corriente gaseosa continuamente reciclada vía una línea de reciclado del reactor que tiene dos zonas de polimerización interconectadas.
- 35 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las tasas de flujo de la composición antiestática se incorporan al reactor en la parte inferior del tubo ascendente o en la línea de reciclaje de gas.
8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el reactor que tiene dos zonas de polimerización interconectadas se coloca corriente arriba o corriente abajo de uno o más de otros reactores de polimerización sobre la base de tecnologías convencionales en fase gaseosa-y/o líquida, lo que da lugar a un proceso de polimerización secuencial de etapas múltiples.
- 40 9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que comprende:
- i. un componente de catalizador sólido que comprende Mg, Ti, un halógeno y un compuesto donador de electrones denominado «donador interno»,
- ii. un compuesto de alquilaluminio, y
- 45 iii. opcionalmente, un compuesto donador de electrones denominado «donante externo».
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 8, donde la relación molar del componente catalizador sólido y el compuesto de alquilaluminio introducido en el reactor de polimerización oscila entre 0,05 y 3.

