(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 864 628**

(51) Int. CI.:

C08F 210/06 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2014 PCT/EP2014/070070**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044059**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2014 E 14781470 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2021 EP 3049476**

(54) Título: **Proceso en dos etapas para producir composiciones de polipropileno**

(30) Prioridad:

27.09.2013 EP 13186370

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

VESTBERG, TORVALD y
ALASTALO, KAUNO

(74) Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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 en dos etapas para producir composiciones de polipropileno

Sector de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de propileno. En especial, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento para producir copolímeros de propileno que tienen una distribución de peso molecular ampliada. En particular, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento para polimerizar propileno con comonómeros en dos etapas. Los polímeros resultantes son muy adecuados para producir películas.

Problema a resolver

En el estado de la técnica es conocido polimerizar propileno en dos o varias etapas para producir resinas, por ejemplo, a partir de las Patentes WO-A-1997040080 y EP-A-887380. Dichos procedimientos producen, a menudo, un polímero de alto peso molecular en una primera etapa de polimerización y un polímero de bajo peso molecular en una etapa de polimerización posterior.

Dichos procedimientos tienen la desventaja de que, para la mayoría de los catalizadores de polimerización, la actividad del catalizador se reduce cuando la polimerización se realiza a una baja concentración de hidrógeno. Por tanto, puede ser necesario hacer funcionar los reactores a una tasa de producción inferior de la que sería posible de otro modo a efectos de alcanzar un contenido deseado del componente de alto peso molecular en el polímero. Esto conduce a una pérdida económica.

Además, cuando el polímero que contiene el catalizador activo se transfiere a la segunda etapa de polimerización, en la que está presente hidrógeno a alta concentración, aumenta la actividad del catalizador. Por tanto, puede ser necesario tomar medidas para reducir la actividad, por ejemplo, alimentando retardadores de la actividad en la segunda etapa de polimerización.

También es conocido producir el polímero de bajo peso molecular en la primera etapa de polimerización y el polímero de alto peso molecular en la etapa de polimerización posterior. Dicho proceso se da a conocer en los ejemplos 4 y 13 de la Patente WO-A-1997040080. La desventaja de dicho proceso es que requiere una etapa de retirada de hidrógeno, tal como una etapa de evaporación instantánea ("*flashing*"), entre las etapas de polimerización primera y segunda. De lo contrario, puede que no sea posible alcanzar las propiedades deseadas del polímero final.

Además, es conocido realizar el proceso mencionado anteriormente sin una etapa de evaporización instantánea, tal como se realizó en los ejemplos 2 y 3 de la Patente WO-A-1999016797. En estos ejemplos, la parte del polímero producido en el reactor de bucle fue, como mínimo, del 70 %.

El objetivo de la presente invención es, por tanto, superar los problemas de los procesos del estado de la técnica anterior y proporcionar un proceso que permita la producción de composiciones de copolímero de propileno adecuadas para la fabricación de películas. En especial, el objetivo es proporcionar un proceso que tenga una economía de producción mejorada que permita la producción de composiciones de polipropileno adecuadas para producir películas orientadas y, en particular, películas orientadas de forma biaxial.

El proceso, según la presente invención, tiene un mayor rendimiento y/o una productividad mejorada del catalizador en comparación con los procesos del estado de la técnica anterior. Además, el proceso permite un control mejorado y estable de las propiedades del polímero. Además, evita el problema de una actividad del catalizador demasiado elevada en etapas de polimerización posteriores, evitando así la utilización de retardadores de la actividad.

Características de la invención

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

(A) polimerizar de manera continua propileno mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y dicho catalizador de polimerización en un reactor de bucle a una temperatura de 65 a 100 °C y una presión de 25 a 100 bar para producir una suspensión de partículas de un primer homopolímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 de 3 a 20 g/10 min en una primera mezcla de reacción;

(B) extraer una corriente de suspensión de dicho reactor de bucle, comprendiendo dicha corriente de suspensión dicha primera mezcla de reacción y dichas partículas del primer homopolímero de propileno, comprendiendo dichas partículas, además, dicho catalizador de polimerización, y hacer pasar la corriente de suspensión a un reactor de fase gaseosa;

(C) copolimerizar de manera continua propileno mediante la introducción de corrientes de propileno, un comonómero seleccionado del grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10 y, de manera opcional, hidrógeno en dicho reactor de fase gaseosa a una temperatura de 65 a 100 °C y una presión de 10 a 40 bar para producir partículas que comprenden una mezcla polimérica de dicho primer homopolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, teniendo dicha mezcla polimérica un contenido de unidades de comonómero del 0,1 al 5 % molar y un índice de fluidez MFR_2 de 1 a 10 g/10 min; en el que dicha mezcla polimérica comprende del 35 al 65 % en peso de dicho homopolímero y del 65 al 35 % en peso de dicho copolímero, y en el que el índice de fluidez MFR_2 de dicha mezcla polimérica es inferior al índice de fluidez MFR_2 de dicho homopolímero;

(D) extraer una corriente que comprende dicha mezcla polimérica de dicho reactor de fase gaseosa;

(E) retirar los hidrocarburos de dicha corriente extraída de dicho reactor de fase gaseosa para producir una corriente de polímero con un contenido reducido de hidrocarburos y, de manera opcional, introducir aditivos a la mezcla polimérica;

(F) extruir dicha mezcla polimérica en forma de gránulos.

Tal como se observa a partir de otro aspecto, la presente invención da a conocer un proceso para producir una película que comprende las etapas de:

(1) producir una composición de polímero de propileno, tal como se ha definido anteriormente;

(2) extruir dicha composición de polímero de propileno en forma de una película.

Descripción detallada

Aunque la presente invención se refiere a un proceso en dos etapas para producir composiciones de polipropileno, se debe entender que el proceso puede contener etapas de polimerización adicionales a las dos etapas descritas anteriormente. Puede contener etapas de polimerización adicionales, tales como una etapa de prepolimerización, siempre que el polímero producido en dichas etapas adicionales no influya de manera sustancial en las propiedades del polímero. Además, una o ambas de las dos etapas de polimerización descritas anteriormente se pueden llevar a cabo como dos o varias subetapas, siempre que el polímero producido en cada una de dichas subetapas, así como su mezcla, coincida con la descripción del polímero para la etapa respectiva. Sin embargo, es preferente llevar a cabo cada una de la primera y la segunda etapa de polimerización como una única etapa de polimerización a efectos de evitar que el proceso se vuelva innecesariamente complejo. Por tanto, en la realización más preferente, el proceso de polimerización consiste en dos etapas de polimerización que pueden estar precedidas por una etapa de prepolimerización.

La presente invención se refiere a la producción de copolímeros de propileno y un comonómero seleccionado del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. De manera preferente, el comonómero se selecciona del grupo de etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, el comonómero es etileno.

Catalizador

Un catalizador de tipo Ziegler-Natta utilizado habitualmente en la presente invención para la polimerización de propileno es un catalizador Ziegler-Natta estereoespecífico de alto rendimiento que comprende, como componentes esenciales, Mg, Ti y Cl. En un proceso de polimerización, además del catalizador sólido, se utiliza habitualmente un cocatalizador, así como un donador externo.

Los compuestos de magnesio y titanio pueden estar soportados sobre un soporte particulado, tal como óxido inorgánico, como sílice o alúmina, o, habitualmente, el haluro de magnesio forma el soporte sólido. También es posible que los catalizadores sólidos estén autosoportados, es decir, los catalizadores no están soportados sobre un soporte externo, sino que se preparan mediante un procedimiento de solidificación en emulsión o mediante un procedimiento de precipitación.

Los catalizadores sólidos especialmente útiles son los descritos en las Patentes WO-A-2003/000757, WO-A-2003/000754, WO-A-2004/029112 y WO2007/137853. Estos catalizadores son catalizadores sólidos de partículas esféricas con una estructura compacta y baja área superficial de las partículas. Además, estos catalizadores se caracterizan por una distribución uniforme de sitios activos catalíticamente a través de las partículas de catalizador. Los catalizadores se preparan mediante un procedimiento de solidificación en emulsión, en el que no se necesita soporte externo. La fase dispersa en forma de gotitas líquidas de la emulsión forma la parte del catalizador, que se transforma en partículas sólidas de catalizador durante la etapa de solidificación.

Por tanto, en una realización especialmente preferente de la presente invención, el componente de catalizador sólido

se prepara mediante un proceso que comprende:

- preparar una solución de complejo de magnesio haciendo reaccionar un compuesto de alcoxi magnesio y un donador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C_6-C_{10};
- hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de titanio tetravalente, de manera preferente, $TiCl_4$, a una temperatura superior a 10 °C e inferior a 50 °C para producir una emulsión de una fase dispersa más densa que tiene una proporción molar de Ti/Mg de 0,1 a 10 en una fase continua que tiene una proporción molar de Ti/Mg de 10 a 100; y
- agitar la emulsión, de manera opcional, en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente minimizador de turbulencias, a efectos de mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm.

En el proceso mencionado anteriormente, las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas gotitas de la fase dispersa mediante calentamiento, de manera preferente, a una temperatura de 80 °C a 110 °C. En dicho proceso, se añade un compuesto de alquil aluminio de fórmula $AlR_{3-n}X_n$, en la que R es un grupo alquilo y/o un grupo alcoxilo de 1 a 20, de manera preferente, de 1 a 10 átomos de carbono, X es un halógeno y n es 0, 1 o 2, y se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersa de la emulsión agitada. De manera alternativa, el compuesto de alquil aluminio de fórmula $AlR_{3-n}X_n$ se pone en contacto con las partículas solidificadas en la etapa de lavado antes de recuperar las partículas sólidas finales.

El componente de metal de transición sólido también comprende, habitualmente, un donador de electrones (donador de electrones interno). Los donadores de electrones internos adecuados son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, como ftalatos, citraconatos y succinatos. También se pueden utilizar compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Una clase de compuestos que es adecuada para utilizar como donador interno en el procedimiento de fabricación de catalizadores descrito anteriormente son los ésteres o diésteres de ácidos carboxílicos aromáticos. Se pueden formar *in situ* mediante la reacción de un cloruro de ácido o cloruro de diácido carboxílico aromático con un alcanol C_2-C_{16} y/o diol. Un compuesto especialmente preferente para utilizar como donador interno es el ftalato de di-2-etil-hexilo.

El cocatalizador utilizado en combinación con el compuesto de metal de transición comprende habitualmente un compuesto de alquil aluminio. El compuesto de alquil aluminio es, de manera preferente, trialquil aluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquil aluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. El cocatalizador también puede ser una mezcla de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente. El trietilaluminio es un compuesto de alquil aluminio especialmente preferente para utilizar como cocatalizador. El alquil aluminio se introduce, de manera preferente, para alcanzar una proporción deseada de aluminio con respecto a titanio. Las proporciones adecuadas dependen del catalizador y se encuentran dentro del intervalo de 30 a 1.000 mol/mol, tal como de 50 a 800 mol/mol.

De manera preferente, el catalizador comprende, además, un donador de electrones externo. Entre los donadores de electrones adecuados conocidos en el estado de la técnica se incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. En el estado de la técnica se conocen donadores externos de tipo silano, que son habitualmente compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o $Si-NR_2$, con silicio como átomo central, y R es un alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con de 1 a 20 átomos de carbono. El donador de electrones también puede ser una mezcla de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente. Los compuestos de organosilano son donadores externos preferentes, siendo especialmente preferentes el diciclopentildimetoxisilano y el ciclohexilmetildimetoxisilano. El compuesto de organosilano se introduce habitualmente para mantener una proporción molar deseada entre el alquil aluminio y el compuesto de silano, tal como Al/donador, de 3 a 800 mol/mol o de 10 a 200 mol/mol.

Los ejemplos de catalizadores y compuestos en los catalizadores adecuados se muestran en, entre otras, las Patentes WO-A-87/07620, WO-A-92/21705, WO-A-93/11165, WO-A-93/11166, WO-A-93/19100, WO-A-97/36939, WO-A-98/12234, WO-A-99/33842, WO-A-03/000756, WO-A-03/000757, WO-A-03/000754, WO-A-03/000755, WO-A-2004/029112, WO-A-92/19659, WO-A-92/19653, WO-A-92/19658, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4473660, US-A-4560671, US-A-5539067, US-A-5618771, EP-A-45975, EP-A-45976, EP-A-45977, WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4657882, US-A-4581342 y US-A-4657882.

Prepolimerización

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

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

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

Las condiciones de reacción son bien conocidas en el estado de la técnica, tal como se han descrito, entre otras, en la Patente GB-A-1580635.

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

Primera etapa de polimerización

En una primera etapa de polimerización, se produce un primer homopolímero de propileno. Esto se realiza introduciendo un catalizador de polimerización, de manera opcional, a través de la etapa de prepolimerización, tal como se ha descrito anteriormente, en la primera etapa de polimerización junto con propileno.

El primer homopolímero producido en la primera etapa de polimerización tiene un índice de fluidez MFR_2 de 3 a 20 g/10 min. De manera preferente, el índice de fluidez MFR_2 del primer homopolímero es de 4 a 15 g/10 min y, de manera más preferente, de 5 a 10 g/10 min. Es importante que el índice de fluidez del primer homopolímero permanezca dentro de estos límites. Si el índice de fluidez es más elevado, entonces se necesitaría una gran cantidad de hidrógeno para alcanzar el índice de fluidez y se necesitaría una etapa de separación para retirar el hidrógeno. De lo contrario, no sería posible alcanzar el índice de fluidez deseado en la segunda etapa de polimerización. Por otro lado, un índice de fluidez demasiado bajo del primer homopolímero conduciría a una distribución de peso molecular insuficientemente estrecha y, por tanto, a propiedades poliméricas inaceptables.

La polimerización en la primera zona de polimerización se lleva a cabo en suspensión en un reactor de bucle. Por este motivo, las expresiones “primera etapa de polimerización” y “reactor de bucle” se pueden utilizar indistintamente dentro del contexto de la presente invención. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos del fluido a las partículas. En los reactores de bucle, la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada mediante la utilización de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son bien conocidos en el estado de la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en las Patentes US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

La polimerización en suspensión es, de manera preferente, una polimerización denominada en masa. Por “polimerización en masa” se entiende un proceso en el que la polimerización se realiza en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, tal como es conocido por un experto en la materia, los monómeros utilizados en la producción comercial nunca son puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta el 5 % de propano como impureza. Dado que el propileno se consume en la reacción y también se recircula a partir del efluente de la reacción de vuelta a la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse y, por tanto, el medio de reacción puede comprender hasta el 40 % en peso de otros compuestos además del monómero. Se debe entender, sin embargo, que dicho proceso de polimerización todavía está dentro del significado de “polimerización en masa”, tal como se ha definido anteriormente.

La temperatura en la polimerización en suspensión es habitualmente de 65 a 100 °C, de manera preferente, de 70 a 95 °C y, en particular, de 70 a 90 °C. La presión es de 25 a 100 bar, de manera preferente, de 30 a 80 bar.

La suspensión se puede extraer del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación (“*settling legs*”), en las que se permite que aumente la concentración de sólidos de la suspensión antes de extraer un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de patas de sedimentación se da a conocer, entre otras, en las Patentes US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. De manera preferente, la suspensión se extrae del reactor de forma continua. La extracción continua se da a conocer, entre otras, en las Patentes EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y EP-A-1860125. La extracción continua se puede combinar con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se ha dado conocer en las Patentes EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

En la etapa de polimerización en suspensión también se introducen otros componentes, tal como se conoce en el estado de la técnica. Por tanto, se utiliza hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. En el reactor se pueden introducir aditivos de proceso, tales como agentes antiestáticos, para facilitar una operación estable del proceso.

La alimentación de hidrógeno se ajusta habitualmente para mantener una proporción constante de hidrógeno con

respecto a propileno dentro del reactor de bucle. La proporción se mantiene de manera que el índice de fluidez MFR_2 del primer homopolímero o copolímero esté en el valor deseado. Aunque el valor real de la proporción requerida de hidrógeno con respecto a propileno depende, entre otros, del catalizador y las condiciones de polimerización, se ha encontrado que cuando la proporción está dentro del intervalo de 0,15 a 5,0 mol/kmol (o mol/1.000 mol), de manera preferente, de 0,2 a 3,0 mol/kmol, se han obtenido buenos resultados.

Según la presente invención, la corriente de suspensión extraída del reactor de bucle se hace pasar al reactor de fase gaseosa. De este modo, la corriente se conduce directamente a la etapa de polimerización en fase gaseosa. Por "directamente" se entiende que la suspensión se introduce desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa sin una etapa de evaporación instantánea entre las etapas de polimerización en suspensión y en fase gaseosa para retirar, como mínimo, una parte de la mezcla de reacción del polímero. De este modo, sustancialmente toda la corriente de suspensión extraída de la primera etapa de polimerización se hace pasar a la segunda etapa de polimerización. Este tipo de alimentación directa se describe en las Patentes EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684. Sin embargo, está dentro del alcance de la presente invención tomar pequeñas muestras o corrientes de muestra del polímero o de la fase fluida o de ambas para analizar el polímero y/o la composición de la mezcla de reacción. Tal como entenderá el experto en la materia, el volumen de dichas corrientes de muestra es pequeño en comparación con la corriente de suspensión total extraída del reactor de bucle y habitualmente es muy inferior al 1 % en peso de la corriente total, tal como, como máximo, el 0,1 % o el 0,01 % o incluso el 0,001 % en peso.

Segunda etapa de polimerización

En la segunda etapa de polimerización se forma una mezcla polimérica que comprende el primer homopolímero y un segundo copolímero. Esto se realiza introduciendo las partículas del primer homopolímero, que contienen el catalizador activo disperso en las mismas, junto con propileno y comonómero adicionales en la segunda etapa de polimerización. Esto hace que se forme el segundo copolímero sobre las partículas que contienen el primer homopolímero. La segunda etapa de polimerización se realiza en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. Por este motivo, las expresiones "segunda etapa de polimerización" y "reactor de fase gaseosa" se pueden utilizar indistintamente dentro del contexto de la presente invención.

El comonómero se selecciona entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono y las mezclas de los mismos. De manera preferente, el comonómero es etileno.

El contenido de comonómero en la segunda etapa de polimerización se controla para obtener el contenido de comonómero deseado de la mezcla polimérica. Normalmente, la mezcla polimérica contiene del 0,1 al 5 % molar de unidades derivadas del comonómero y del 95 al 99,9 % molar de unidades de propileno. De manera preferente, la mezcla polimérica contiene del 0,1 al 2 % molar de unidades derivadas del comonómero y del 98 al 99,9 % molar de unidades de propileno.

El segundo copolímero producido en la segunda etapa de polimerización es semicristalino y no amorfo. Por tanto, tiene una fracción sustancial que no es soluble en xileno a 25 °C. La mezcla polimérica tiene, de manera preferente, un contenido de fracción soluble en xileno del 0,5 al 10 % en peso, de manera preferente, del 2 al 8 % en peso.

El índice de fluidez MFR_2 de la mezcla polimérica es de 1 a 10 g/10 min. De manera preferente, el índice de fluidez MFR_2 de la mezcla polimérica es de 1 a 7 g/10 min, de manera más preferente, de 2 a 5 g/10 min. Además, el índice de fluidez de la mezcla polimérica es inferior al índice de fluidez del primer homopolímero. De manera preferente, la proporción entre el índice de fluidez de la mezcla polimérica y el índice de fluidez del primer homopolímero, $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$, tiene un valor no superior a 0,8, de manera más preferente, no superior a 0,6 y, en particular, no superior a 0,5. Normalmente, la proporción $MFR_{2,b}/MFR_{2,1}$ tiene un valor, como mínimo, de 0,1, de manera preferente, como mínimo, de 0,2

Tal como es bien conocido en el estado de la técnica, el índice de fluidez MFR_2 del segundo copolímero producido en la segunda etapa de polimerización no se puede medir directamente debido a que el segundo copolímero no se puede aislar de la mezcla polimérica. Sin embargo, conociendo las fracciones en peso del primer homopolímero y del segundo copolímero en la mezcla polimérica y los índices de fluidez del primer homopolímero y de la mezcla polimérica, es posible calcular el MFR_2 del segundo copolímero. Esto se puede realizar utilizando la ecuación

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

en la que w es la fracción en peso del componente en la mezcla, MI es el índice de fluidez MFR_2 y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Mediante el cálculo del MFR_2 del segundo copolímero, se puede encontrar que está dentro del intervalo de 0,5 a 3 g/10 min, de manera preferente, de 0,5 a 2 g/10 min.

El contenido de comonómero del segundo copolímero tampoco se puede medir directamente. Sin embargo, utilizando

la regla de mezcla estándar, se puede calcular a partir del contenido de comonómero de la mezcla polimérica.

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

en la que C es el contenido de comonómero en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. De este modo, se observa que el primer homopolímero tiene un contenido de comonómero de 0. Se puede encontrar entonces que el segundo copolímero contiene, de manera preferente, del 0,2 al 8 % molar de unidades derivadas del comonómero y del 92 al 99,8 % molar de unidades de propileno. De manera más preferente, el segundo copolímero contiene del 0,2 al 4 % molar de unidades derivadas del comonómero y del 96 al 99,8 % molar de unidades de propileno. De manera especialmente preferente, el segundo copolímero contiene del 0,3 al 1,0 % molar de unidades derivadas del comonómero y del 99,0 al 99,7 % molar de unidades de propileno.

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

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

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

El contenido de polímero soluble en xileno en el segundo copolímero no se puede medir directamente. Sin embargo, el contenido se puede estimar utilizando la regla de mezcla estándar:

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

en la que XS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Habitualmente, se puede encontrar que el segundo copolímero tiene un contenido de polímero soluble en xileno no superior al 10 % en peso, de manera preferente, no superior al 8 % en peso. Normalmente, la fracción de polímero soluble en xileno en el copolímero es, como mínimo, del 1 % en peso.

La mezcla polimérica comprende, de manera preferente, del 35 al 65 % en peso, de manera preferente, del 40 al 60 % en peso del primer homopolímero y del 35 al 65 % en peso, de manera preferente, del 40 al 60 % en peso del segundo copolímero.

Cuando se introduce toda la corriente de suspensión de la primera etapa de polimerización en la segunda etapa de polimerización, entonces se introducen cantidades sustanciales de propileno e hidrógeno en la segunda etapa de polimerización junto con el polímero. Sin embargo, en general, esto no es suficiente para mantener la concentración deseada de propileno en la segunda etapa de polimerización. Por tanto, se introduce habitualmente propileno adicional en la segunda etapa de polimerización.

Adicionalmente, se introduce comonómero para alcanzar una proporción deseada de comonómero con respecto a propileno en el gas de fluidización. Aunque la proporción real de comonómero con respecto a monómero que se necesita para alcanzar el contenido deseado de comonómero en el polímero depende, entre otros, del catalizador utilizado en el proceso, las alimentaciones de monómero y comonómero se ajustan de manera adecuada de manera que el gas de fluidización tenga una proporción de etileno con respecto a propileno de aproximadamente 1 a 10 mol/kmol (o mol/1.000 mol), de manera preferente, de 1 a 5 mol/kmol. Se ha encontrado que dichas proporciones dan buenos resultados para algunos catalizadores.

También puede ser necesario introducir hidrógeno adicional en la segunda etapa de polimerización para controlar el índice de fluidez de la mezcla polimérica. De forma adecuada, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener una proporción constante de hidrógeno con respecto a propileno en el gas de fluidización. La proporción real depende del catalizador. Se han obtenido buenos resultados manteniendo la proporción dentro del intervalo de 0,2 a 10 mol/kmol, de manera preferente de 0,5 a 5 mol/kmol.

En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, las olefinas se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas de movimiento ascendente. El reactor contiene habitualmente un lecho

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

El lecho del polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, uno o varios comonómeros opcionales, controladores de crecimiento de la cadena o agentes de transferencia de cadena opcionales, tales como hidrógeno, y un gas inerte opcional. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuye de manera uniforme a lo largo del área superficial de la sección transversal de la cámara de entrada, la tubería de entrada puede estar equipada con un elemento divisor del flujo, tal como se conoce en el estado de la técnica, por ejemplo, en las Patentes US-A-4933149 y EP-A-684871. Se pueden añadir de manera continua uno o varios de los componentes mencionados anteriormente al gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas, entre otras, por la reacción o la extracción del producto.

Desde la cámara de entrada se hace pasar el flujo de gas en dirección ascendente a través de una rejilla de fluidización al lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de la sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización se puede disponer para establecer una corriente de gas que barre a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en la Patente WO-A-2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se dan a conocer, entre otras, en las Patentes US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Se ofrece una descripción general en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, volumen 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser superior a la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que, de lo contrario, no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser inferior a la velocidad de transporte, ya que, de lo contrario, todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. Por tanto, el vacío del lecho es habitualmente inferior a 0,8, de manera preferente, inferior a 0,75 y, de manera más preferente, inferior a 0,7. En general, el vacío del lecho es, como mínimo, de 0,6. Se ofrece una descripción general, entre otros, en Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986 en los capítulos 2.4 y 2.5 (páginas 17-18), así como en los capítulos 7.3 a 7.5 (páginas 169-186, especialmente en la figura 7.21 en página 183).

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

El gas de fluidización sin reaccionar se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas hasta una temperatura en la que una parte del mismo se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y sus variaciones se dan a conocer, entre otras, en las Patentes WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación a la corriente de gas de recirculación, tal como se da a conocer en la Patente EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que están condensados, como mínimo, de manera parcial, en el refrigerante.

A continuación, el gas se comprime y se recircula a la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactantes nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas por la reacción y la extracción del producto. En general, es conocido analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

El producto polimérico se puede extraer del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos procedimientos. La extracción continua se da a conocer, entre otras, en la Patente WO-A-00/29452. La extracción intermitente se da a conocer, entre otras, en las Patentes US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de desacoplamiento. En dicha zona, se aumenta el diámetro del reactor para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que son transportadas desde el lecho con el gas de fluidización se depositen de nuevo en el lecho.

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

También se pueden introducir uno o varios agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa, según sea necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los procedimientos para su utilización se dan a conocer, entre otras, en las Patentes US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Suelen ser compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado. En la Patente EP-A-707513 se ofrece un ejemplo de diseño de agitador adecuado.

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

Tratamiento posterior al reactor

Cuando la mezcla polimérica se ha retirado del reactor de polimerización, se somete a etapas del proceso para retirar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procesos son bien conocidos en el estado de la técnica y pueden incluir etapas de reducción de la presión, etapas de purga, etapas de extracción por arrastre, etapas de extracción, etc. También son posibles combinaciones de diferentes etapas.

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

Según otro proceso preferente, el polvo de polímero se somete a una reducción de la presión, tal como se ha descrito anteriormente. Después de eso, se purga con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un período de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50 a 90 °C.

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

Los procesos adecuados para retirar los hidrocarburos residuales de la mezcla polimérica se dan a conocer en las Patentes WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 y GB-A-1272778.

Después de la retirada de los hidrocarburos residuales, la mezcla polimérica se mezcla, de manera preferente, con aditivos, tal como es bien conocido en el estado de la técnica. Entre dichos aditivos se incluyen antioxidantes, estabilizadores de proceso, neutralizadores, agentes lubricantes, agentes nucleantes, pigmentos, etc.

A continuación, se extruye la mezcla polimérica en forma de gránulos, tal como se conoce en el estado de la técnica. De manera preferente, se utiliza una extrusora de doble husillo cogiratorio para la etapa de extrusión. Dichas extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Coperion y Japan Steel Works.

Las películas se producen según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica a partir de la mezcla polimérica que se ha extruido en forma de gránulos, tal como se ha descrito anteriormente. Por tanto, según un procedimiento preferente, la composición polimérica se extruye a través de una boquilla plana hasta una anchura deseada, después de lo cual se enfría la película.

En un proceso adecuado, el polímero fundido se extruye a través de una boquilla plana. A continuación, la masa fundida se extruye hacia un rodillo de enfriamiento en el que se enfría. El rodillo de enfriamiento se enfría habitualmente hasta una temperatura de aproximadamente 20 °C. A continuación, la película se hacer pasar a través de una serie de rodillos para diferentes objetivos y se recoge. Los procesos de extrusión en películas son bien conocidos en la técnica y se pueden encontrar descripciones en la bibliografía, entre otros, Raff y Doak, Crystalline Olefin Polymers, Parte II (John Wiley & Sons, 1964), páginas 443 a 461 y Vieweg, Schley y Schwarz, Polyolefine (Carl Hanser Verlag, Múnich, 1969), páginas 401 a 428.

Después de la extrusión, las películas, de manera preferente, se orientan, de manera más preferente, se orientan en dos direcciones. Esto se puede realizar estirando la película sucesivamente en dos direcciones, en dirección de la máquina y en dirección transversal. Por ejemplo, se ha encontrado que una proporción de estiramiento de 3:1 a 6:1 en la dirección de la máquina y de 5:1 a 15:1 en la dirección transversal produce películas con buenas propiedades. Las películas orientadas de forma biaxial son bien conocidas y se dan a conocer, entre otros, en el libro mencionado anteriormente de Vieweg, Schley y Schwarz en las páginas 420 a 426 y en la Patente US-A-3223764, en la que se describe el proceso de orientación desde la columna 5, línea 19, hasta la columna 7, línea 33.

Ventajas de la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, el proceso de la presente invención es capaz de producir materiales de película de polipropileno de alta calidad de manera eficaz y económica. Se puede realizar sin dificultad y con actividad equilibrada del catalizador en ambos reactores.

Especialmente, los inventores de la presente invención han encontrado que, en el proceso de la presente invención, el reactor de bucle puede hacerse funcionar de una manera estable y el índice de fluidez del polímero producido en el mismo se puede controlar con precisión. En el proceso del estado de la técnica anterior, en el que se producía el copolímero de alto peso molecular en el reactor de bucle, la concentración de hidrógeno era muy baja y pequeñas variaciones en el flujo de hidrógeno podían alterar significativamente el MFR del polímero. En consecuencia, dicha alteración se trasladó a las etapas posteriores del proceso y podría dar lugar a variaciones de calidad en el producto. Con el proceso de la presente invención, el control del índice de fluidez del polímero es más preciso en ambas etapas de polimerización y, especialmente, en el reactor de bucle. Por tanto, se obtiene un producto con una calidad más uniforme.

Los inventores también han encontrado que el proceso de la presente invención hace que sea conveniente producir una composición polimérica que comprende dos componentes que tienen pesos moleculares y contenidos de unidades de comonómero diferentes, en el que los componentes tienen sustancialmente la misma fracción de polímero soluble en xileno. Dicho polímero es ventajoso en determinadas aplicaciones.

Los inventores también han encontrado que, cuando los componentes poliméricos producidos en cada reactor se diseñan tal como se ha definido anteriormente, entonces se pueden conseguir las propiedades deseadas del polímero, incluso cuando no tiene lugar la retirada de hidrógeno entre los reactores de bucle y de fase gaseosa. De manera sorprendente, el hidrógeno que pasa de la primera etapa de polimerización a la segunda etapa de polimerización no altera la polimerización en la segunda etapa de polimerización. Las propiedades del polímero no se ven comprometidas aunque el hidrógeno se transfiera de la primera a la segunda etapa de polimerización.

Descripción de procedimientos

Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR, MFR_2) se determinó según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

En el presente documento se supone que el índice de fluidez MFR_2 sigue la siguiente regla de mezcla (ecuación 1):

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

En la que w es la fracción en peso del componente en la mezcla, MI es el índice de fluidez MFR_2 y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

Contenido de comonómero

El contenido de etileno, es decir, el contenido de unidades de etileno en el polímero de propileno, se midió mediante espectroscopía de infrarrojos por transmisión de Fourier (FTIR). Se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. El área del pico de absorción de -CH2- (800-650 cm^{-1}) se midió con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El procedimiento se calibró mediante los datos del contenido de etileno medidos mediante ^{13}C-RMN.

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

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

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

Soluble en xileno

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

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

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

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

Ejemplos

Preparación del catalizador

El componente de catalizador sólido se preparó de otro modo según el ejemplo 8 de la Patente WO 2004/029112, excepto que se utilizó cloruro de dietilaluminio como compuesto de aluminio en lugar de trietilaluminio.

Ejemplo

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado que tenía un volumen de 40 dm^3 relleno de líquido a una temperatura de 28 °C y una presión de 54 bar. En el reactor se alimentó propileno (70 kg/hora), de manera que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 0,3 horas, e hidrógeno, de manera que la proporción de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno fue de 0,1 mol/kmol, y 2,6 g/hora de un catalizador de polimerización preparado según el ejemplo de preparación de catalizador anterior con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y diciclopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador externo, de manera que la proporción molar de TEA/Ti fue de aproximadamente 130 mol/mol y de TEA/DCPDMS fue de 130 mol/mol.

La suspensión de este reactor de prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm^3 junto con 145 kg/hora de propileno e hidrógeno, de manera que la proporción molar de hidrógeno con respecto a propileno fue de 0,64 mol/kmol. El reactor de bucle se hizo funcionar a una temperatura de 80 °C y una presión de 54 bar. La tasa de producción de homopolímero de propileno fue de 25 kg/hora y el índice de fluidez MFR_2 fue de 6,6 g/10 min.

La suspensión de polímero del reactor de bucle llevó directamente a un reactor de fase gas que funcionaba a una temperatura de 75 °C y una presión de 19 bar. Se alimentaron en el reactor propileno, etileno e hidrógeno adicionales, de manera que la concentración de propileno fue del 94 % molar, la proporción de etileno con respecto a propileno fue de 2,5 mol/kmol y la proporción de hidrógeno con respecto a propileno fue de 1,8 mol/kmol. La tasa de producción en el reactor fue de 22 kg/hora y el polímero extraído del reactor tenía un índice de fluidez MFR_2 de 3,0 g/10 min y un contenido de etileno del 0,2 % en peso. La separación del polímero producido en el reactor de bucle con respecto al polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 53:47.

El polímero se extrajo del reactor y se mezcló con cantidades eficaces de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato de calcio. A continuación, la mezcla polimérica y los aditivos se extruyeron en forma de gránulos utilizando una extrusora ZSK70 (producto de Coperion) bajo una atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la masa fundida fue de aproximadamente 230 °C y el SEI fue de aproximadamente 200 kWh/tonelada.

Ejemplo comparativo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el proceso se realizó con las condiciones mostradas en la tabla 2 y que la proporción molar de TEA/Ti fue de 95 mol/mol y la de TEA/DCPDMS fue de 51 mol/mol.

El ejemplo y el ejemplo comparativo muestran de este modo que el procedimiento de la presente invención produce resinas para película que tienen propiedades similares a las resinas de referencia del estado de la técnica anterior, pero el proceso de la presente invención proporciona una productividad aproximadamente el 30 % superior para el catalizador. Además, en la resina del ejemplo, las fracciones del polímero soluble en xileno en los componentes poliméricos producidos en los dos reactores están relativamente próximas entre sí. Por otro lado, en la resina del ejemplo comparativo, el polímero producido en el reactor de bucle tiene una fracción significativamente mayor de polímero soluble en xileno que el polímero producido en el reactor de fase gaseosa.

Tabla 1: Datos de polimerización del ejemplo y del ejemplo comparativo

Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
Temperatura de prepolimerización, °C	28	28
Temperatura en el bucle, °C	80	80
H2/C3 en el bucle, mol/kmol	0,64	0,25
C2/C3 en el bucle, mol/kmol	0	1,6
MFR_2 del polímero en el bucle, g/10 min	6,6	1,0
Contenido de C2 del polímero en el bucle, % en peso (mol)	0	0,2 (0,3)
XS en el bucle, % en peso	5,3	4,7
Temperatura en el GPR, °C	75	75
Presión en el GPR, bar	19	19
H2/C3 en el GPR, mol/kmol	1,8	42
C2/C3 en el GPR, mol/kmol	2,5	2,2
MFR_2 final, g/10 min	3,0	2,9
Contenido de C2 final, % en peso (mol)	0,2 (0,3)	0,2 (0,3)
XS final, % en peso	4,8	2,6
Separación bucle:gpr	53:47	43:57
Productividad total, kg de PP/g de catalizador	20	14
MFR_2 (final)/MFR_2 (bucle)	0,45	2,9

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

Ejemplo	**E**	**CE**
MFR2	1,3	7,5
Contenido de C2, % en peso (mol)	0,4 (0,6)	0,2 (0,3)

REIVINDICACIONES

1. Proceso para polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización que comprende (I) un componente catalizador sólido, que comprende compuestos de magnesio y titanio, y un donador de electrones interno; y (II) un cocatalizador que comprende un alquil aluminio y, de manera opcional, un donador de electrones externo, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(A) polimerizar de manera continua propileno mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y dicho catalizador de polimerización en un reactor de bucle a una temperatura de 65 a 100 °C y una presión de 25 a 100 bar para producir una suspensión de partículas de un primer homopolímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 de 3 a 20 g/10 min en una primera mezcla de reacción;
(B) extraer una corriente de suspensión de dicho reactor de bucle, comprendiendo dicha corriente de suspensión dicha primera mezcla de reacción y dichas partículas del primer homopolímero de propileno, comprendiendo dichas partículas, además, dicho catalizador de polimerización, y hacer pasar la corriente de suspensión a un reactor de fase gaseosa;
(C) copolimerizar de manera continua propileno mediante la introducción de corrientes de propileno, un comonómero seleccionado del grupo de etileno y alfa-olefinas C4-C10 y, de manera opcional, hidrógeno en dicho reactor de fase gaseosa a una temperatura de 65 a 100 °C y una presión de 10 a 40 bar para producir partículas que comprenden una mezcla polimérica de dicho primer homopolímero de propileno y un segundo copolímero de propileno, teniendo dicha mezcla polimérica un contenido de unidades de comonómero del 0,1 al 5 % molar y un índice de fluidez MFR_2 de 1 a 10 g/10 min; en el que dicha mezcla polimérica comprende del 35 al 65 % en peso de dicho primer homopolímero y del 65 al 35 % en peso de dicho segundo copolímero, y en el que el índice de fluidez MFR_2 de dicha mezcla polimérica es inferior al índice de fluidez MFR_2 de dicho primer homopolímero;
(D) extraer una corriente que comprende dicha mezcla polimérica de dicho reactor de fase gaseosa;
(E) retirar los hidrocarburos de dicha corriente extraída de dicho reactor de fase gaseosa para producir una corriente de polímero con un contenido reducido de hidrocarburos y, de manera opcional, introducir aditivos a la mezcla polimérica;
(F) extruir dicha mezcla polimérica en forma de gránulos.

2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el reactor de bucle se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 70 a 95 °C.

3. Proceso, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el índice de fluidez MFR_2 del primer homopolímero de propileno es de 4 a 15 g/10 min, de manera preferente, de 5 a 10 g/10 min.

4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de fase gaseosa se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 75 a 95 °C.

5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el Índice de fluidez MFR_2 de la mezcla polimérica es de 1 a 7 g/10 min, de manera preferente, de 2 a 5 g/10 min.

6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de unidades de comonómero en la mezcla polimérica es del 0,1 al 3 % molar y el contenido de unidades de propileno es del 97 al 99,9 % molar.

7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla polimérica comprende del 40 al 60 % en peso de dicho primer homopolímero y del 60 al 40 % en peso de dicho segundo copolímero.

8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del índice de fluidez MFR_2 de la mezcla polimérica con respecto al índice de fluidez MFR_2 del primer homopolímero no es superior a 0,8, de manera preferente, no es superior a 0,6.

9. Proceso, según la reivindicación 8, en el que la proporción del índice de fluidez MFR_2 de la mezcla polimérica con respecto al índice de fluidez MFR_2 del primer homopolímero es, como mínimo, de 0,1, de manera preferente, como mínimo, de 0,2.

10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero presente en la segunda etapa de polimerización es etileno.

11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de unidades de comonómero en el segundo copolímero de propileno es del 0,3 al 1,0 % molar.

12. Proceso, según la reivindicación 11, en el que el valor absoluto de la diferencia en las fracciones de polímero que permanecen solubles en xileno a 25 °C después del enfriamiento en el primer homopolímero o copolímero y en la mezcla polimérica no es superior al 30 % de la fracción del polímero que permanece soluble en xileno a 25 °C después

del enfriamiento en la mezcla polimérica, en el que la fracción del polímero que permanece soluble en xileno a 25 °C después del enfriamiento se determina según la norma ISO 16152.

13. Proceso para producir una película que comprende las etapas de:

(1) producir una composición polimérica de propileno, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
(2) extruir dicha composición polimérica de propileno en forma de una película.

14. Proceso, según la reivindicación 13, que comprende, además, la etapa de orientar la película en dos direcciones.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 1997040080 A
- EP 887380 A
- WO 1999016797 A
- WO 2003000757 A
- WO 2003000754 A
- WO 2004029112 A
- WO 2007137853 A
- WO 9221705 A
- WO 9311165 A
- WO 9311166 A
- WO 9319100 A
- WO 9736939 A
- WO 9812234 A
- WO 9933842 A
- WO 03000756 A
- WO 03000757 A
- WO 03000754 A
- WO 03000755 A
- WO 9219659 A
- WO 9219653 A
- WO 9219658 A
- US 4382019 A
- US 4435550 A
- US 4465782 A
- US 4473660 A
- US 4560671 A
- US 5539067 A
- US 5618771 A
- EP 45975 A
- EP 45976 A
- EP 45977 A
- WO 9532994 A
- US 4107414 A
- US 4186107 A
- US 4226963 A
- US 4347160 A
- US 4472524 A
- US 4522930 A
- US 4530912 A
- US 4532313 A
- US 4657882 A
- US 4581342 A
- GB 1580635 A
- US 4582816 A
- US 3405109 A
- US 3324093 A
- EP 479186 A
- US 5391654 A
- US 3374211 A
- US 3242150 A
- EP 1310295 A
- EP 891990 A
- EP 1415999 A
- EP 1591460 A
- EP 1860125 A
- EP 887379 A
- EP 887381 A
- EP 991684 A
- US 4933149 A
- EP 684871 A
- WO 2005087361 A
- US 4578879 A
- EP 600414 A
- EP 721798 A
- WO 2007025640 A
- US 4543399 A
- EP 699213 A
- WO 9425495 A
- EP 696293 A
- WO 0029452 A
- US 4621952 A
- EP 188125 A
- EP 250169 A
- EP 579426 A
- US 5026795 A
- US 4803251 A
- US 4532311 A
- US 4855370 A
- EP 560035 A
- EP 707513 A
- WO 02088194 A
- EP 683176 A
- EP 372239 A
- EP 47077 A
- GB 1272778 A
- US 3223764 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **GELDART; BAYENS.** *The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology,* 1985, vol. 42
- **GELDART.** Gas Fluidization Technology. J.Wiley & Sons, 1986, 17-18
- **RAFF; DOAK.** Crystalline Olefin Polymers. John Wiley & Sons, 1964, 443-461
- **VIEWEG; SCHLEY; SCHWARZ.** Polyolefine. Carl Hanser Verlag, 1969, 401-428