



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 180 967**

51 Int. Cl.:
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **97917322 .6**

86 Fecha de presentación : **18.04.1997**

87 Número de publicación de la solicitud: **0894103**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.1999**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloques de polipropileno resistente al deslizamiento.**

30 Prioridad: **19.04.1996 FI 961722**

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.02.2003**

72 Inventor/es: **Härkönen, Mika;**
Malm, Bo y
Nymark, Anders

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.06.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.06.2008**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 180 967 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloques de polipropileno resistente al deslizamiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polipropileno rígido para, por ejemplo, aplicaciones de tuberías, fibras, perfiles y moldeados, con un contenido de 1,0 a 10,0% en peso de unidades repetitivas del etileno y con un valor del MFR_2 entre 0,05 y 0,40 g/10 min, polimerizando propileno y etileno o una C_4 - C_{10} - α -olefina en presencia de un sistema catalizador, cuyo componente procatalítico es un producto de la reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico y cuyo componente cocatalítico comprende un compuesto organoaluminico e hidrógeno como agente regulador de peso molecular, para producir dicho polipropileno.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la preparación de un polipropileno modificado mediante un elastómero, por ejemplo, para aplicaciones de tuberías, fibras, perfiles y moldeados, que contiene del 1,0 al 30% en peso de unidades repetitivas del etileno o de una C_4 - C_{10} - α -olefina y que tiene un valor del MFR_2 de entre 0,05 y 50 g/10 min polimerizando propileno y etileno o una C_4 - C_{10} - α -olefina en presencia de un sistema catalizador cuyo componente procatalítico es un producto de la reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico y cuyo componente cocatalítico comprende un compuesto organoaluminico e hidrógeno como agente regulador del peso molecular, así como proporcionando un componente elastómero para producir el citado polipropileno modificado mediante un elastómero.

Por índice de Flujo en Fusión (MFR) se entiende el peso de un polímero extruido a través de una hilera cilíndrica normalizada a una temperatura normalizada en un reómetro de laboratorio que comprende un pistón y una carga normalizados. Así, el MFR es una medida de la viscosidad en estado de fusión de un polímero y por lo tanto de su peso molecular. Cuanto menor sea el MFR, mayor será el peso molecular. Se emplea a menudo para caracterizar una poliolefina por ejemplo, polipropileno, cuando las condiciones normales MFR_{mi} son: temperatura, 230°C; dimensiones de la hilera, 9,00 mm de longitud y 2,095 mm de diámetro; carga del pistón, 2,16 kg ($mi=2$), 5,00 kg ($mi=5$), 10,00 kg ($mi=10$), 21,6 kg, ($mi=21$). Ver Alger, M.S.M., *Diccionario de polímeros*, Elsevier 1990, p. 257. Las normas generalmente empleadas son ISO 1133 C4, ASTM D 1238 y DIN 53735.

Por Relación de Índices de Flujo (FRR) se entiende la relación entre el Índice de Flujo en Fusión (MFR) medido a una temperatura normalizada y con dimensiones de la hilera normalizadas usando una carga grande, y el índice de flujo en fusión medido a la misma temperatura y con las mismas dimensiones de la hilera usando una carga pequeña. Normalmente, para los polímeros de propileno se emplean cargas nominales de 10,0 kg y 2,16 kg (ISO 1133 C4). Cuanto mayor es el valor del FRR, más amplia es la distribución del peso molecular.

El copolímero de polipropileno tiene muchas características que lo hacen deseable para aplicaciones como tubos, accesorios, artículos moldeados, espumas, etc. El polipropileno como material para tuberías se usa principalmente en aplicaciones (tuberías y accesorios) no sometidas a presión y perfiles. Una pequeña parte se usa para tuberías de bajo presión, principalmente para agua caliente y tubos industriales. La buena resistencia térmica del polipropileno en comparación con otras poliolefinas se usa para las aplicaciones de tuberías. Se utilizan los tres tipos principales de polímeros de propileno, esto es, los homopolímeros, los copolímeros aleatorios y los copolímeros bloque. Los homopolímeros proporcionan al tubo una buena rigidez, pero las propiedades al impacto y a la fluencia no son muy buenas. Los copolímeros bloque aportan buenas propiedades al impacto, pero sus propiedades a la fluencia son como las de los homopolímeros debido a la matriz homopolímera. Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno se emplean para aplicaciones de tubos a presión para agua caliente y en tubos industriales.

Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno para tubos bajo presión se fabrican actualmente con catalizadores Ziegler-Natta de alto rendimiento en procesos (fase en masa o gas) que producen un material que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha ($MWD=M_w/M_n$) de 5 aproximadamente, correspondiente a un FRR (MFR_{10}/MFR_2) de 13 a 17. El peso molecular (M_w) del material para tubos con un índice de flujo en fusión (MFR_2) de 0,1 a 0,4 es de unos 600.000 a 3.000.000. Este alto peso molecular y el bajo MWD originan problemas en la composición y extrusión de los tubos. La capacidad de proceso de dichos materiales es difícil debido a su baja sensibilidad al cizallamiento, que causa una indeseada degradación del material y fractura en fusión, que aparece en los tubos en forma de irregularidades superficiales y variaciones de espesor de los tubos. Además, los materiales de copolímeros aleatorios de propileno convencionales para tubos producidos en una fase no tienen suficiente resistencia para las propiedades a corto y largo plazo (resistencia al rayado y a la fluencia) necesarias para los tubos de calidad a presión.

La capacidad de proceso de los copolímeros aleatorios de propileno convencionales puede mejorarse ampliando el MWD usando procesos de polimerización de varias etapas. En la polimerización en varias etapas el MWD del polímero puede ampliarse produciendo polímeros de diferentes pesos moleculares en cada etapa. El MWD del polímero se amplía cuando el polímero de peso molecular más bajo se mezcla en un reactor con el polímero de peso molecular más alto, ajustando el MFR final escogiendo el adecuado peso molecular y el fraccionamiento del reactor en cada etapa. El peso molecular del polímero en cada etapa se puede controlar mediante el hidrógeno, que actúa como agente de transferencia de la cadena. Para controlar el peso molecular del polímero en cada etapa puede también emplearse la temperatura del reactor. La polimerización multietapas se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente JP-91048, pero el procedimiento se refiere a polipropileno de calidad laminar con un MFR_2 final de aproximadamente 1,5.

ES 2 180 967 T5

Cuando se mejora la capacidad de proceso produciendo un copolímero aleatorio de propileno de un MWD más amplio, también aumenta la fracción molecular baja si las aportaciones de comonomero son las mismas en cada etapa. El sabor y el olor se ven afectados negativamente.

- 5 Usando el concepto inventado con catalizador TiCl_4 de alto rendimiento, resulta posible producir material para tuberías que tiene propiedades mecánicas y para tubos mejoradas y también una buena capacidad de extrusión. Las propiedades de resistencia mejoradas del material vienen de una fracción de peso molecular muy alto de $M_w \geq 2.000.000$ g/mol y una distribución del comonomero totalmente nueva, junto con una amplia distribución del peso molecular. En otra realización de la invención, para una resistencia al impacto mejorada se dispone un elastómero en este producto de propileno.

15 La realización de la invención relativa a la preparación de un producto de polipropileno no elastómero se caracteriza esencialmente por lo que se dice en la parte caracterizante de la reivindicación 1. Así, el concepto inventivo se basa en el concepto de producir un copolímero aleatorio de propileno de amplio MWD y alto peso molecular y de distribución de comonomeros mejorada usando catalizadores de alto rendimiento en dos o más reactores en diferentes condiciones de reacción. Los comonomeros incorporados en largas cadenas, tal como se describe en esta invención, destruyen la regularidad de las cadenas, conduciendo a la cadena más homogénea distribución de las cadenas de unión de enlaces necesarias para las propiedades de la fluencia y tenacidad en los materiales para tuberías.

20 La fracción de bajo peso molecular contiene una nula o mínima parte de unidades repetitivas del etileno en el polímero. Junto con la fracción de copolímero aleatorio de alto peso molecular, esta fracción mejora la capacidad de proceso. La nula o baja fracción de contenido de etileno comunica al polímero total la rigidez necesaria para los materiales rígidos, por ejemplo, tuberías, aplicaciones de perfiles y moldeados.

25 Se sabe que un homopolímero o un copolímero mini-aleatorio (etileno $< 1\%$) tiene una rigidez de 1400-1700 MPa cuando un copolímero aleatorio con un contenido de etileno de $\geq 2\%$ tiene una rigidez de < 1000 MPa.

30 El problema de la distribución irregular de comonomeros con catalizadores TiCl_4 de alto rendimiento se resuelve de manera que la cantidad de comonomeros se reparte entre los reactores. Al reactor en que se produce el polímero de propileno de alto peso molecular se le aplica prácticamente todo el comonomero en comparación con el reactor en el que se produce el PP de bajo peso molecular. Se pueden alimentar mayores cantidades de comonomero porque la solubilidad del polímero de alto peso molecular es más baja. El contenido final de comonomero se regula controlando la alimentación de comonomero en el reactor. Los intervalos dados en esta publicación comprenden siempre los dos límites de aquélla.

35 Esta realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polipropileno para aplicaciones, por ejemplo, de tuberías, fibras, perfiles y moldeados. Este tipo de polipropileno tiene de un 1,0 a 10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o una $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}\alpha\text{-olefina}$ y tiene un valor de MFR_2 de entre 0,10 y 0,40 g/10 min. La preparación tiene lugar polimerizando propileno y etileno o una $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}\alpha\text{-olefina}$ en presencia de un sistema catalizador, cuyo componente procatalítico es un producto de la reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico, y un componente cocatalizador del cual comprende un compuesto organoaluminico, opcionalmente un donador de electrones externos e hidrógeno como agente regulador del peso molecular.

45 Se ha visto que se puede preparar un polipropileno extremadamente resistente a la fluencia aplicando las siguientes etapas en cualquier orden mutuo:

50 (a) copolimerizando propileno y etileno o una $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}\alpha\text{-olefina}$ en un copolímero aleatorio a 40-110°C utilizando: un sistema catalizador del tipo antes citado; una parte de etileno o $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}\alpha\text{-olefina}$ conducente a 1,0-10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}\alpha\text{-olefina}$ en dicho copolímero aleatorio; y ninguna o una mínima cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR_{10} de entre 0,01 y 5,0 g/10 min para dicho copolímero aleatorio, si esta etapa se realiza primero, o a un valor del MFR_2 para el polipropileno de entre 0,05 y 0,40 g/10 min si esta etapa se realiza después de la etapa (b); siendo la proporción de copolímero aleatorio de esta etapa de 20 a 80% en peso de dicho polipropileno;

55 (b) polimerizando propileno a 40-110°C usando: un sistema catalizador del tipo antes mencionado; ninguna o una mínima parte de etileno conducente a un 0,0 a 1,0% en peso de unidades repetitivas de etileno en el polímero resultante de esta etapa; y una cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR_2 de entre 20 y 1000 g/10 min para cada polímero, si esta etapa se realiza primero, o a un valor del MFR_2 para el polipropileno de entre 0,05 y 0,40 g/10 min si esta etapa se realiza después de la etapa (a); siendo la proporción de polímero de esta etapa del 80 al 20% en peso del polipropileno.

60 En la etapa (a) se prepara un copolímero aleatorio de alto peso molecular de propileno y etileno, que proporciona al polipropileno su extremadamente alta resistencia a la deformación. En la etapa (b) se prepara un polipropileno esencialmente homopolimérico de bajo peso molecular, que comunica al producto buenas propiedades de tratamiento en fusión y rigidez mejorada.

ES 2 180 967 T5

En el procedimiento de la invención, el orden de las etapas (a) y (b) puede escogerse libremente. Según una realización, la etapa (a) se realiza antes de la etapa (b). Según otra realización, la etapa (b) se realiza antes de la etapa (a). Cuando la fracción homopolímero del PP de bajo peso molecular se realiza en el primer reactor y el copolímero aleatorio de alto peso molecular se realiza en el segundo reactor, (b)→(a), ello proporciona ciertas ventajas:

- En la mayor parte de los casos es más fácil separar el hidrógeno que el etileno de la mezcla de la reacción entre los reactores.
- Cuando el etileno se introduce en el segundo reactor aumenta la actividad del catalizador, lo cual puede ser particularmente importante si el segundo reactor es un reactor de fase gaseosa.
- Este orden de las etapas de polimerización también asegura que no haya etileno en el homopolímero del PP, si ello se desea.
- Es más fácil producir copolímero aleatorio de PP de elevado contenido de comonómero. Normalmente es difícil producir en bucle un copolímero aleatorio de PP que contenga un 5% de etileno.

La circulación del hidrógeno en la parte posterior del reactor es más fácil si la etapa (b) se realiza en reactor de fase gaseosa.

Aunque en las etapas (a) y (b) se pueden emplear diferentes sistemas de catalizadores del tipo antes citado, es preferible usar el mismo sistema de catalizador para ambas etapas. Según una realización preferente, se agrega el sistema de catalizador a la etapa (a) y después se usa el mismo sistema de catalizador en las etapas (a) y (b).

Las etapas (a) y (b) pueden realizarse en reactores que pueden ser de cualquier tipo habitualmente empleado para la polimerización y copolimerización del propileno, preferentemente un reactor de bucle (CSTR) o de fase gaseosa, pero es más preferible realizar una de las etapas (a) y (b) en un reactor de bucle (CSTR) y la otra etapa en un reactor de fase gaseosa, con lo que cualquier medio de la reacción y los reagentes no reactivos se eliminan por lo menos en parte entre las etapas (a) y (b). En tal caso, el procatalizador (también llamado catalizador en la técnica), el cocatalizador y el donador externo se aplican al reactor de bucle. Una ventaja de la combinación de fase gaseosa en bucle respecto a dos reactores de fase gaseosa en serie es la flexibilidad de las transiciones de transferencia de grado debida al menor tiempo de estancia del reactor de bucle. Una ventaja de la combinación de fase gaseosa en bucle respecto a dos reactores de fase gaseosa en serie es la flexibilidad de las transiciones de transferencia de grado debida al menor tiempo de estancia del reactor de bucle. Una ventaja de la combinación de fase gaseosa en bucle en comparación con dos reactores de bucle en serie es que en muchos casos de esta invención ha de eliminarse entre las fases etileno o hidrógeno sin reaccionar. Esto se efectúa normalmente por evaporación de todo el medio de reacción y la separación por lo menos parcial de los gases y las partículas de polímeros, lo cual no es posible si ambas etapas (a) y (b) se realizan en reactores de bucle. El medio de la reacción y los reactivos no reaccionados, como el H₂ o un comonómero, se pueden eliminar por procedimientos conocidos entre las etapas.

También es preferible ajustar la proporción de copolímero resultante de la etapa (a) y el índice de flujo en fusión (MFR) de la etapa (a) y la etapa (b) de modo que el valor del FRR (MFR_{10}/MFR_2), que también es una medida de la distribución del peso molecular, del polipropileno esté entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50.

El catalizador usado en el presente procedimiento para la preparación del polipropileno puede ser cualquier catalizador adecuado que consiste en un procatalizador, que es un producto de la reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de un haluro magnésico, y un cocatalizador, que comprende un compuesto órganoaluminico, y opcionalmente un compuesto externo donador de electrones.

Preferentemente, el citado sistema de catalizador se ha preparado:

(i) disponiendo un procatalizador haciendo reaccionar un compuesto de haluro magnésico, escogido entre el cloruro magnésico, su complejo con etanol y otros derivados del cloruro magnésico, con tetracloruro de titanio y opcionalmente con un donador interno, representado por los ftalatos dialquílicos;

(ii) disponiendo como cocatalizador un compuesto órganoaluminico escogido entre un aluminio trialquílico representado por el aluminio trietilico, el cloruro de aluminio dialquílico y el sesquicloruro de aluminio alquílico, opcionalmente;

(iii) disponiendo como por lo menos un donador externo un éster de un ácido aromático representado por el benzoato metil p-metilico o un compuesto organosilícico representado por silanos alcoxicos o mezclas de los mismos, y, opcionalmente,

(iv) prepolimerizando una pequeña cantidad de olefina poniendo en contacto la olefina con el procatalizador y, opcionalmente, el donador externo.

ES 2 180 967 T5

En la etapa (a) del presente procedimiento se emplea preferentemente una parte de etileno, que conduce a de 1,0 a 7,0% en peso de unidades de etileno en el copolímero aleatorio resultante de esta etapa. Después, en la etapa (a) preferentemente se usa una nula o mínima cantidad de hidrógeno, lo que conduce a un valor del MFR₁₀ de entre 0,05 y 2,0 g/min para el copolímero aleatorio resultante de esta etapa, si la etapa se realiza primero. Asimismo, la proporción de copolímero aleatorio resultante de la etapa (a) es preferentemente de 40 a 80% en peso de dicho polipropileno. Así puede decirse que el polipropileno preparado por el procedimiento de la invención contiene preferentemente más copolímero aleatorio que homopolímero o copolímero mini-aleatorio de bajo peso molecular.

En la etapa (b) se produce propileno esencialmente homopolimérico de bajo peso molecular. El peso molecular se ajusta por medio de hidrógeno. Si la cantidad de hidrógeno es demasiado elevada, el peso molecular será demasiado bajo y el producto será inútil como material para tubos, perfiles y moldeados. En la etapa (b) se emplea preferentemente una cantidad de hidrógeno que conduce a un valor del MFR₂ de entre 30 y 500 g/10 min para el polímero resultante de esta etapa, si se realiza primero.

Tal como se mencionó antes, demasiadas unidades de etileno en el componente de bajo peso molecular conducen a dificultades en retener buenas propiedades de rigidez del producto. Así, en la etapa (b) se emplea una nula o mínima cantidad de etileno, lo cual conduce preferentemente a un 0,0 a 0,5% en peso de unidades repetitivas del etileno en el polímero que resulta de esta etapa. Preferentemente, la fracción de homopolímero de bajo peso molecular es menor que la fracción de copolímero aleatorio de alto peso molecular, esto es, la proporción de polímero resultante de la etapa (b) es del 60 al 20% en peso de polipropileno.

Según otra realización de la presente invención, ésta se refiere a un procedimiento para la preparación de polipropileno modificado mediante elastómero, por ejemplo, para aplicaciones de tubos, fibra, películas, espumas, perfiles y moldeados. Este tipo de polipropileno tiene de 1,0 a 30% en peso de unidades repetitivas del etileno o de una C₄-C₁₀- α -olefina y tiene un valor del MFR₂ de entre 0,05 y 50 g/10 min. La preparación tiene lugar polimerizando propileno y etileno o una C₄-C₁₀- α -olefina en presencia de un sistema catalizador, cuyo componente procatalítico es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetraivalente y un compuesto de un haluro magnésico, y cuyo componente cocatalítico comprende un compuesto organoaluminico e hidrógeno como agente regulador del peso molecular, así como proporcionando un componente elastómero.

Se ha visto que se puede preparar un polipropileno extremadamente resistente a la fluencia siguiendo las etapas que se indican a continuación:

(a) copolimerizando propileno y etileno en un copolímero aleatorio a 40-110°C utilizando: un sistema de catalizador del tipo antes mencionado; una parte de etileno o C₄-C₁₀- α -olefina conducente a 1,0-10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o C₄-C₁₀- α -olefina en dicho copolímero aleatorio; y una nula o mínima cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR₁₀ de entre 0,01 y 5,0 g/10 min para dicho copolímero aleatorio, si esta etapa se realiza primero, o a un valor del MFR₂ para dicho polipropileno de entre 0,05 y 50 g/10 min, si esta etapa se realiza después de la etapa (b); estando la proporción de copolímero aleatorio de esta etapa entre 20 y 80% en peso del polipropileno;

(b) polimerizando propileno a 40-110°C usando: un sistema catalizador del tipo antes mencionado; una nula o mínima parte de etileno que conduce a un 0,0-1,0% en peso de unidades repetitivas de etileno en el polímero resultante de esta etapa; y una cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR₂ entre 20 y 1000 g/10 min para dicho polímero, si esta etapa se realiza primero, o a un valor del MFR₂ para el polipropileno de entre 0,05 y 50 g/10 min, si esta etapa se realiza después de la etapa (a); siendo la proporción de polímero de esta etapa del 80 al 20% en peso del polipropileno, y

(c) disponiendo un copolímero de caucho (elastómero) cuya proporción sea de 5 a 40% en peso del polipropileno.

En la etapa (a) se prepara un copolímero aleatorio de alto peso molecular de propileno y etileno, que proporciona al polipropileno su extremadamente elevada resistencia a la deformación. En la etapa (b) se prepara un polipropileno de bajo peso molecular esencialmente homopolimérico, que proporciona al producto buenas propiedades de tratamiento en fusión y rigidez mejorada. En la etapa (c) el copolímero tipo caucho aportado proporciona una mayor resistencia al impacto.

En el procedimiento de la invención, el orden de las etapas (a) y (b) puede escogerse libremente. Sin embargo, es preferible realizar la etapa (a) antes de la etapa (b). Aunque en estas etapas (a) y (b) pueden emplearse diferentes sistemas catalizadores del tipo antes mencionado, es preferible usar el mismo sistema catalizador para ambas etapas. Según una realización preferente, el sistema catalizador se agrega a la etapa (a) y después se emplea el mismo sistema catalizador en las etapas (a) y (b).

Las etapas (a) y (b) pueden realizarse en reactores, que pueden ser de cualquier tipo habitualmente empleado para la polimerización y la copolimerización del propileno, preferentemente un reactor de bucle (CSTR) o un reactor de fase gaseosa, pero es más preferible realizar una de las etapas (a) y (b) en un reactor de bucle (CSTR) y la otra etapa en un reactor de fase gaseosa, con lo que cualquier medio de la reacción y reactivos no reaccionados se eliminan por lo menos en parte entre la etapa (a) y la etapa (b). En tal caso el procatalizador (también llamado catalizador en la técnica), el cocatalizador y el donador externo se aplican al reactor de bucle. El medio de reacción y los re-

ES 2 180 967 T5

activos no reaccionados, como el H₂O el comonomero, pueden extraerse por los procedimientos conocidos entre las etapas.

Preferentemente, las etapas (a) y (b) se realizan de modo que el polipropileno tenga un valor del MFR₂ de entre 0,1 y 12 g/10 min.

También es preferible ajustar la proporción del copolímero resultante de la etapa (a) y el valor usado del flujo en fusión (MFR) de la etapa (a) y la etapa (b) de manera que el valor del FRR (MFR₁₀/MFR₂), que también es una medida de la distribución del peso molecular, del polipropileno esté entre 10 y 100, más preferentemente entre 2 y 50.

El catalizador empleado en el presente procedimiento para la preparación del polipropileno puede ser cualquier catalizador adecuado que consista en un procatalizador, que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico, y un cocatalizador, que comprende un compuesto órgano-alumínico y opcionalmente un compuesto externo donador de electrones.

Preferentemente, el sistema catalizador se ha preparado:

(i) disponiendo un procatalizador haciendo reaccionar un compuesto de haluro magnésico, escogido de entre el cloruro magnésico, su complejo con etanol y otros derivados del cloruro magnésico, con tetracloruro de titanio y opcionalmente con un donador interno, representado por los ftalatos dialquílicos;

(ii) disponiendo como cocatalizador un compuesto organoaluminico escogido entre el aluminio trialquílico representado por el aluminio trietilico, el cloruro de aluminio dialquílico, y el sesquicloruro de aluminio alquílico, opcionalmente;

(iii) disponiendo como por lo menos un donador externo un éster de un ácido aromático representado por el benzoato de p-metil metílico, o un compuesto organosilícico representado por alcoxi silanos o mezclas de los mismos, y, opcionalmente,

(iv) prepolymerizando una pequeña cantidad de olefina haciendo contacto la olefina con el procatalizador, el cocatalizador y, opcionalmente, el donador externo.

En la etapa (a) del presente procedimiento, se emplea preferentemente una parte de etileno o una C₄-C₁₀- α -olefina, lo que conduce a un 1,0-7,0% en peso de unidades de etileno o de unidades de C₄-C₁₀- α -olefina en el copolímero aleatorio resultante de esta etapa. Además, en la etapa (a) preferentemente se emplea una nula o mínima cantidad de hidrógeno, lo cual conduce a un valor del MFR₁₀ de entre 0,05 y 2 g/min para el copolímero aleatorio resultante de esta etapa, si se realiza en primer lugar. Asimismo, la proporción de copolímero aleatorio resultante de la etapa (a) es preferentemente del 40 al 80% en peso del polipropileno. Así, puede decirse que el polipropileno preparado por el procedimiento de la invención contiene preferentemente más copolímero aleatorio que copolímero homopolímero o minialeatorio de bajo peso molecular.

En la etapa (b) se produce propileno esencialmente homopolímero o minialeatorio (con poco contenido de comonomero) de bajo peso molecular. El peso molecular se ajusta mediante hidrógeno. Si la cantidad de hidrógeno es demasiado elevada el peso molecular será demasiado bajo y el producto será inútil para material para tuberías, perfiles o moldeados. En la etapa (b) se emplea preferentemente una cantidad de hidrógeno que conduzca a un valor del MFR₂ de entre 30 y 500 g/10 min para el polímero resultante de esta etapa, si se realiza en primer lugar.

Como se dijo anteriormente, demasiadas unidades de etileno en el componente de bajo peso molecular conducen a dificultades para retener las propiedades de rigidez del producto. Así, en la etapa (b) se emplea una nula o mínima cantidad de etileno, lo que conduce preferentemente a un 0,0-0,5% en peso de unidades repetitivas del etileno en el polímero resultante de esta etapa. Preferentemente, la fracción homopolímera de bajo peso molecular es menor que la fracción copolímera aleatoria de alto peso molecular, esto es, la proporción del polímero resultante de la etapa (b) es del 60 al 20% en peso del polipropileno.

La etapa (c) de disponer un elastómero sigue preferentemente a las etapas (a) y (b) y, más preferentemente, el orden de las etapas es (a) $\Rightarrow$ (b) $\Rightarrow$ (c).

La etapa (c) de proporcionar un elastómero se puede hacer de dos maneras. De acuerdo con la primera y más preferente manera, dicho elastómero se proporciona copolymerizando al menos propileno y etileno en un elastómero. Las condiciones para la copolymerización están dentro de los límites de las condiciones de producción de EPM convencional, tal como se han descrito en Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Segunda Edición, Vol. 6 p.545-558. Un producto de caucho se forma si el contenido de unidad repetitiva de etileno en el polímero está dentro de cierto intervalo. Así, preferentemente, en la etapa (c), etileno y propileno están copolymerizados en un elastómero en tal proporción que la etapa (c) del copolímero contiene de 10 a 70% en peso de unidades de etileno. Más preferentemente, el contenido de unidades de etileno es de 30 a 50% en peso del elastómero de propileno/etileno copolimérico.

ES 2 180 967 T5

Según realizaciones preferentes de la invención, para el procedimiento de tres fases se escogen independientemente las siguientes condiciones:

- una temperatura en la etapa (c) de 40 a 90°C;
- el sistema catalizador se agrega a la etapa (a) y se emplea en las etapas (b) y (c) en dos reactores de fase gaseosa separados;
- la parte de comonomero agregada se ajusta de modo que la proporción de unidades repetitivas del etileno después de las etapas (a) y (b) es del 1 al 4% en peso y la proporción de unidades repetitivas del etileno después de las etapas (a), (b) y (c) es del 5 al 15% en caso;
- en la etapa (c), el etileno y el propileno se copolimerizan en un elastómero en una relación molar etileno/propileno de entre 30/70 y 50/50.

Según otra realización del procedimiento reivindicado, el elastómero de la etapa (c) se dispone agregando un elastómero preparado o natural al producto de la reacción de las etapas (a) y (b), más preferentemente un polipropileno heterofásico modificado por impacto que tiene del 15 al 50% en peso de un copolímero elastómero de propileno-etileno.

Como que el polipropileno para tubos, perfiles y aplicaciones moldeadas no ha sido preparado con anterioridad con tan buena conservación de la forma, los procedimientos de la invención proporcionan un polipropileno extremadamente resistente a la fluencia para dichas aplicaciones. La resistencia a la fluencia puede medirse registrando la desviación del material durante 500-1000 h utilizando una carga de 7,3 ó 6,5 Mpa a 60°C. Este nuevo material presenta un nivel de fluencia de 1/5 a 1/2 del material PP normal (calidad tuberías) comparable a, por ejemplo, el material PP del ejemplo comparativo 9. Esto es un resultado sensacional y puede abrir nuevas aplicaciones, por ejemplo, en tuberías.

Además de etileno y propileno, el procedimiento y el polipropileno según la invención pueden contener de un 0,0 a un 10,0% en peso de cualquier otra olefina, tal como el buteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1 o combinaciones de los mismos.

La rigidez de este material es superior a la de los materiales obtenidos con aproximadamente el mismo contenido de comonomero en varios reactores o en un solo reactor sin disminuir el impacto. Esto se ve mejor al comparar los ejemplos de realizaciones 1 a 10 con los ejemplos comparativos 1 a 3, que se producen en las mismas condiciones, pero con diferentes modos de alimentación del etileno. Las configuraciones y cadenas de enlaces de la fracción de alto peso molecular del material dan a éste mejores propiedades para la fabricación de tuberías, especialmente elevada resistencia a la tracción, modulo de tracción, resistencia al impacto Charpy y menor fluencia bajo carga. Los copolímeros presentan también un tiempo de fallo superior ante los mismos niveles de tensión circunferencial en los ensayos de presión de los tubos normales que el material aleatorio para tuberías producido convencionalmente.

La invención se ilustra a continuación con los ejemplos de realización y los ejemplos comparativos siguientes.

Ejemplos

Se realizaron los siguientes ensayos y preparaciones:

Ensayos mecánicos en placas moldeadas de compresión 4 mm. Las muestras estaban de acuerdo con la norma ISO 527.

Resistencia a la tracción según ISO 527 (velocidad del cabezal en cruz, 50 mm/min).

Resistencia a la tracción según ISO 527 (velocidad del cabezal en cruz, 1 mm/min).

Ensayo Charpy, impacto con muescas según ISO 179/1eA.

Ensayo de fluencia por el método bajo tensión de Borealis para clasificar los materiales para tuberías. En este método se aplica una tensión constante a una muestra (una campana de descarga ISO modificada de 120 mm de longitud y 2 mm de espesor). Temperatura de ensayo, 60°C (horno) y tensión, 6,5 ó 7,3 mPa (para materiales de PP).

Se registra el aumento de la tensión con el tiempo de 500 a 1000 h.

Se define la fluencia como el alargamiento a las 100 h en unidades mm correspondiente a la rigidez y la pendiente entre 100 h y 400 h en unidades angulares.

El método del ensayo de resistencia a la fluencia es comparable, por ejemplo, a ISO 899-1, DIN 53444 y ASTM 2990.

ES 2 180 967 T5

Ejemplo 1

Preparación y propiedades del copolímero homopolímero (homo-PP) aleatorio de dos etapas, alto peso molecular MW y muy amplia distribución del peso molecular MWD

Los copolímeros de PP se obtuvieron en una planta piloto que tenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado conectados en serie. El catalizador, el cocatalizador y el donador se aplicaron al reactor de bucle. El medio de reacción del bucle se extrajo antes de que el polímero sólido que contenía el catalizador activo entrase en la fase gaseosa.

En la polimerización se empleó el catalizador de Ti prepolimerizado basado en el MgCl_2 (preparado según la patente USA nº 5.234.879, que se incluye por referencia). El cocatalizador fue el trietil aluminio (TEA) y el donador externo el dicitopentano dimetoxisilano (DCPDMS). La relación molar Al/Ti fue de 150 y la relación molar Al/donador, 5.

En la primera etapa (reactor de bucle) se obtuvo copolímero aleatorio de propileno-etileno de alto peso molecular MW y en la segunda etapa se continuó la polimerización (reactor de fase gaseosa), que generó homo-PP de bajo peso molecular MW. La temperatura de polimerización en ambas etapas fue de 70°C. La producción fue de 6 kg/h para la primera etapa y 4 Kg/h para la segunda etapa, lo que significa una relación de producción de 60/40. Los MFRs de la primera etapa y del producto final se ajustaron con aportaciones separadas de hidrógeno.

En la Tabla 1 se indican las propiedades más detalladas del material producido en cada etapa.

Ejemplo 2

Preparación y propiedades de un copolímero homo-PP aleatorio de dos etapas con distribución de su peso molecular MWD moderadamente amplia

Se polimerizó el polímero como en el ejemplo 1, salvo que la relación de producción era 80/20 y el peso molecular (MW) del PP aleatorio producido en la primera etapa se ajustó ligeramente inferior mediante aportación de hidrógeno. En la Tabla 1 se indican las propiedades más detalladas del material producido en cada etapa.

Ejemplo 3

Preparación y propiedades de un copolímero aleatorio de PP minialeatorio de dos etapas con distribución de peso molecular (MWD) muy amplia

Se polimerizó el polímero como en el ejemplo 1, salvo que la relación de producción fue de 61/39 y que en vez de un homo-PP la segunda etapa generó un copolímero aleatorio de propileno-etileno que contenía un 0,5% en peso de etileno. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 4

Preparación y propiedades de un copolímero de PP homo-aleatorio de dos etapas de amplia distribución del peso molecular MWD

El polímero se polimerizó como en el ejemplo 1, salvo que la primera etapa (reactor de bucle) produjo homo-PP de bajo peso molecular MW y la segunda etapa un copolímero aleatorio de propileno-etileno de alto peso molecular MW con un contenido del 4% en peso de etileno. La relación de producción fue de 41/59. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 5

Preparación y propiedades de un copolímero de homo-PP aleatorio de dos etapas y distribución del peso molecular MWD moderadamente amplia con otro catalizador y PP aleatorio de mayor contenido de etileno

El polímero se polimerizó como en el ejemplo 1, salvo que el catalizador se preparó según la patente USA nº 4.784.983, que se incluye por referencia, y el PP aleatorio de alto peso molecular MW producido en la primera etapa tenía un contenido de etileno más elevado y un peso molecular MW ligeramente inferior. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

ES 2 180 967 T5

Ejemplo 6

Preparación y propiedades de un copolímero de homo-PP aleatorio de dos etapas y de distribución mediana del peso molecular MWD

Se polimerizó el polímero como en el Ejemplo 1, salvo que la relación de producción fue de 59/41, el peso molecular del PP aleatorio producido en la primera etapa se ajustó ligeramente inferior y como donador externo se usó el ciclohexil-metil-dimetoxi silano. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 7

Preparación y propiedades de un copolímero de homo-PP aleatorio de dos etapas y distribución del peso molecular MWD moderadamente amplia, con una mayor cantidad de homopolímero producida

El polímero se polimerizó como en el Ejemplo 1, salvo que la relación de producción fue de 42/58. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 8

Preparación y propiedades de un copolímero de homo-PP aleatorio de dos etapas y distribución del peso molecular MWD moderadamente amplia, con un copolímero de PP aleatorio de menor contenido de etileno

Se polimerizó el polímero como en el Ejemplo 1, salvo que el PP aleatorio de alto peso molecular producido en la primera etapa presentaba un menor contenido de etileno y la proporción de la producción fue de 50/50. En la Tabla 1 se indican más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 9

Preparación y propiedades de un copolímero de PP homoaleatorio de dos etapas y amplia distribución del peso molecular MWD

Se polimerizó el polímero como en el Ejemplo 1, salvo que la primera etapa (en un reactor de bucle) generó un homo PP de bajo peso molecular y la segunda etapa un copolímero aleatorio de propileno-1-buteno-etileno de alto peso molecular que contenía un 1,1% en peso de 1-buteno y 0,6% en peso de etileno. La proporción de la producción fue de 50/50. En la Tabla 1 se indican propiedades más detalladas del material producido en cada etapa.

Ejemplo 10

Preparación y propiedades de un copolímero de homo PP aleatorio de tres etapas modificado por impacto y de amplia distribución del peso molecular MWD

Los copolímeros se generaron en una planta piloto que tenía un reactor de bucle y dos reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado conectados en serie. El catalizador, el cocatalizador y el donador se introdujeron en el reactor de bucle. El medio de reacción de bucle se extrajo antes de que el polímero sólido que contiene el catalizador activo entrara en la primera fase gaseosa.

En la polimerización se usó el catalizador de Ti prepolimerizado soportado por MgCl_2 (preparado según la patente USA nº 5.234.879, que se incluye como referencia). El cocatalizador era el aluminio trietilico (TEA) y el donador externo el ciclohexil metil dimetoxi silano.

En la primera etapa (reactor de bucle) se generó copolímero aleatorio de propileno-etileno y alto peso molecular. Se continuó la polimerización en la segunda etapa (reactor de fase gaseosa), que produjo homo-PP de bajo peso molecular, y la tercera etapa (fase gaseosa) produjo copolímero de etileno-propileno tipo caucho. La relación molar etileno-propileno en la tercera etapa fue de 30/70. La proporción de producción de las etapas en fracciones de peso fue 57/26/17. En todas las etapas la temperatura de polimerización fue de 70°C. Los MFR medidos después de las etapas de polimerización se ajustaron con entradas separadas de hidrógeno.

En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

ES 2 180 967 T5

Ejemplo 11

Preparación y propiedades de un copolímero homo-PP aleatorio modificado por impacto de tres etapas y amplia distribución de su peso molecular MWD

El polímero se polimerizó como en el Ejemplo 10, salvo que la proporción de producción fue 63/12/25 y el peso molecular MW del PP aleatorio producido en el reactor de bucle se ajustó más bajo con una pequeña entrada de hidrógeno. La relación molar etileno/propileno en la tercera etapa fue de 36/64. En la Tabla 2 se presentan las propiedades más detalladas del material producido en cada etapa.

Ejemplo 12

Preparación y propiedades de un copolímero PP aleatorio modificado de tres etapas, modificado por impacto y de amplia distribución de su peso molecular MWD, con bajo PP aleatorio de etileno producido en la segunda etapa

El polímero se polimerizó como en el Ejemplo 11, salvo que la proporción de producción fue 58/29/13, y en vez de homo-PP la segunda etapa produjo un copolímero aleatorio de propileno-etileno de bajo peso molecular que contenía 0,5% en peso de etileno. En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 13

Preparación y propiedades de un copolímero de PP homo-aleatorio modificado por impacto, de tres etapas y amplia distribución de su peso molecular

El polímero se polimerizó como en el ejemplo 12, salvo que la primera etapa (reactor de bucle) produjo un homo PP de bajo peso molecular, la segunda etapa (reactor de fase gaseosa) produjo un copolímero aleatorio de propileno-etileno de alto peso molecular que contenía aproximadamente un 4% en peso de etileno, y la tercera etapa (reactor de fase gaseosa) produjo un copolímero de etileno-propileno tipo caucho. La relación molar etileno-propileno de la tercera etapa fue 33/67. La proporción de producción fue de 36/48/15. Como donador externo se usó el dicitopentano dimetoxisilano (DCPDMS). En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo 14

Preparación y propiedades de un copolímero homo-PP aleatorio de dos etapas y amplia distribución de su peso molecular MWD, modificado por impacto con un copolímero bloque de PP mezclado fundido

La composición del polímero es una mezcla combinada en fusión de 67% en peso de copolímero aleatorio de PP producido según el Ejemplo 2 y un 33% en peso de un PP heterofásico modificado al impacto (MFR₂ 1,5 g/10 min) que tenía un 15% en peso de copolímero propileno-etileno tipo caucho. En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo comparativo 1

Preparación y propiedades de un copolímero de PP aleatorio de dos etapas y de distribución moderadamente amplia de su peso molecular con mayor contenido de etileno de la fase de bajo peso molecular

El polímero se polimerizó como en el Ejemplo 3, salvo que el contenido de etileno del polímero de bajo peso molecular producido en la segunda etapa fue superior y el peso molecular del polímero producido en la primera etapa fue ligeramente inferior. El donador externo era el ciclohexil-metil dimetoxisilano. La proporción de producción fue 60/40. En la Tabla 1 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo comparativo 2

Se ensayó el material siguiente: PP comercial Boreales calidad para tuberías, RA130E, que se usaba para tubos para agua caliente a presión.

ES 2 180 967 T5

Ejemplo comparativo 3

Preparación y propiedades de un copolímero de PP aleatorio de etileno bajo modificado al impacto

- 5 Los copolímeros de PP se generaron en una planta piloto que tenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado conectados en serie. El catalizador, el cocatalizador y el donador se introdujeron en el reactor de bucle. El medio de reacción de bucle se extrajo antes de que el polímero sólido que contenía el catalizador activo entrara en la fase gaseosa. La temperatura de polimerización en ambos reactores era de 70°C.
- 10 En la polimerización se empleó el catalizador Ti prepolymerizado y soportado por MgCl₂ (preparado según la patente USA n° 5.234.879, que se incluye como referencia). El cocatalizador era el aluminio trietilico (TEA) y el donador externo el dicitopentano dimetoxi-silano (DCPDMS).
- 15 En la primera etapa (reactor de bucle) se generó copolímero aleatorio de propileno-etileno con un 4% de etileno y la polimerización se continuó en la segunda etapa (reactor de fase gaseosa), que produjo copolímero de propileno-etileno tipo caucho. La relación molar etileno-propileno en la tercera etapa fue 35/65. La proporción de producción en la primera etapa fue de 11 kg/h y en la segunda etapa 2,1 kg/h, lo cual significa una relación de producción de 84/16. Los MFR de la primera etapa y del producto final se ajustaron con entradas separadas de hidrógeno.
- 20 En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.

Ejemplo comparativo 4

- 25 *Preparación y propiedades de un copolímero aleatorio de propileno-etileno modificado al impacto con un mayor peso molecular de la fase tipo caucho*
- Se polimerizó el polímero como en el Ejemplo comparativo 3, salvo que el copolímero de propileno-etileno tipo caucho se generó sin aportación de hidrógeno en el reactor de fase gaseosa. En la Tabla 2 se presentan más detalladas las propiedades del material producido en cada etapa.
- 30

TABLA 1

Copolímeros aleatorios de homo PP para tuberías (copolímeros aleatorios de homo PP)

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Comp. 1	Comp. 2
MFR, 2,16 kg.	g/10'	0,14	0,18	0,16	0,15	0,19	0,29	0,2	0,2	0,5	0,15	0,18
MFR, 10 kg.	g/10'	7	4	6,9	5,6	4,5	8,7	5,3		10,4	4,7	
FRR, 10/2,16		50	22,2	43,1	37,1	23,9	30	26,5		20,8	31,3	
ETENO FINAL	% en peso	1,8	3	2,6	2,7	2,9	2,3	1,6	1,35	0,6	3,4	3,6
1ª etapa, eteno	% en peso	4	4	3,9	0	5,8	3,9	4	2	0	4	4
buteno final	% en peso									1,1		
Pico de fusión, Tm	C	161,2	161,3	149	161,4/154,4	159,7	155,1/160,9	159,6	157,3	160,6	147,2	141,9

60

65

ES 2 180 967 T5

TABLA 1 (continuación)

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Comp. 1	Comp. 2
Resistencia a la tracción	MPa	30	25,4	28,1	27,9	27,6	27,5	30,6	34	35,6	23,9	22,2
Alargamiento	%	8,7	10,5	10,8	9,7	9,4	10	9,4	9	7,3	14,5	12,3
Módulo de tensión	MPa	1320	1010	1140	1110	1080	970	1360	1520	1730	870	790
Ensayo charpy, entallas, RT	kJ/m ²	6,4	10,1	5,8	8,1	8,3	10,7	9,3	4,6	2,3	40	11,3
Ensayo charpy, entallas, 0°C	kJ/m ²	2,1	2,6	2	2,3	2	3,1	21,7			2,2	2
Deslizamiento a 60°C, 7.3 MPa												
Desplazamiento a 100h/pendiente	Mm/grado	0,6/0,74	0,6/1,0	1,0/1,0	0,9/0,6	1,1/0,6	11/0,66	0,9/0,62	0,8/0,54	0,4/0,4	2,2/2,0	2,6/2,0
1ª etapa, MFR, 10 Kg, a → b	g/10'	0,09	0,94	0,19	-	0,3	1,7	0,17	0,23	21	0,2	0,9
1ª etapa, MFR, 2,16 Kg, b → a	g/10'				105							
Proporción de producción	%/%	60/40	80/20	61/39	41/59	60/40	59/41	42/58	50/50	50/50	60/40	60/40

ES 2 180 967 T5

TABLA 2

Copolímeros homo PP aleatorios modificados al impacto (co homo PP aleatorios modificados por impacto)

		Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Comp. 3	Comp. 4
MFR. 2.16 kg	g/10'	0,13	0,14	0,19	0,16	0,4	0,2	0,18
MFR. 10 kg.	g/10'	3,6	3,7	5,7	5,8	9,9	3,3	3,1
FRR. 10/2.16		27,4	26,4	30	36	24,7	16,6	17,4
ETENO FINAL	% en peso	4,9	6,8	6,8	7,5		6,9	7,7
2ª etapa eteno	% en peso	1,5	1,7	1,8	2,8		-	-
1ª etapa eteno	% en peso	3,2	3,5	3,2	0		0,8	0,8
Pico de fusión, Tm	°C	154,7	154,6	150,9	158		155,7	155,3
Resistencia a la tracción	MPa	23,3	21,3	21,7	20,5	26,1	22,7	20,7
Alargamiento	%	9,8	9,2	10,5	7,5	9,1	7,8	7,7
Módulo de tensión	MPa	940	860	860	880	1070	1010	960
Ensayo charpy, entallas, RT	KJ/m²	53	69	66	56	24	55	54
Ensayo charpy, entallas, 0°C	KJ/m²	6	18,1	69	11,2	3,9	24,2	13,4
Ensayo charpy, -20°C	KJ/m²	2,3	3,7	3,4	5,2	-	7,5	8,1
Deslizamiento a 60°C, 7,3 MPa								
Desplazamiento a 100 h/pendiente	Mm/grado	2,5/2,3	3,2/5,1	4,0/8,0	-	1,5/1,1	2,2/4,4	6/-
Deslizamiento a 60°C, 6,5 MPa	Mm/grado				2,2/3,1			-
Capacidad de extrusión		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	-	Malo	Fuerte
1ª etapa, MFR, 2,16 kg, b → a	g/10'	-	-	-	90	-	0,2	0,27
1ª etapa, MFR, 10 kg, a → b	g/10'	0,7	0,7	0,7	-			
2ª etapa, MFR 2,16 kg,	g/10'	0,1	0,2	0,3	0,45		-	-
Proporción de producción	%/ %	58/26/16	63/12/25	58/29/13	36/48/15	53/42/5	84/16	84/16

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polipropileno para por ejemplo, aplicaciones como tuberías, fibras, perfiles y moldeados, que contiene de 1,0 a 10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o de C₄-C₁₀- α -olefina y con un valor del MFR₂ entre 0,05 y 0,40 g/10 min, polimerizando propileno y etileno o una C₄-C₁₀- α -olefina en presencia de un sistema catalizador, cuyo componente procatalítico es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico, y cuyo componente cocatalizador comprende un compuesto organoaluminico, opcionalmente un donador externo e hidrógeno como agente regulador del peso molecular, para proporcionar dicho polipropileno, **caracterizado** porque es un procedimiento para la preparación de un polipropileno resistente a la fluencia que comprende las siguientes etapas en cualquier orden de sucesión:

(a) copolimerizar propileno y etileno o una C₄-C₁₀- α -olefina en un copolímero aleatorio a una temperatura de 40 a 110°C utilizando: un sistema catalizador del tipo antes mencionado; una parte de etileno o C₄-C₁₀- α -olefina conducente a 1,0 a 10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o C₄-C₁₀- α -olefina en dicho copolímero aleatorio; y una cantidad nula o mínima de hidrógeno conducente a un valor del MFR₁₀ entre 0,01 y 5,0 g/10 min para dicho copolímero aleatorio, si esta etapa se realiza en primer lugar, o a un valor del MFR₂ para el polipropileno entre 0,05 y 0,40 g/10 min, si esta etapa se realiza después de la etapa (b); siendo la proporción de copolímero aleatorio de esta etapa del 20 al 80% en peso del polipropileno;

(b) polimerizar propileno a una temperatura de 40 a 110°C utilizando: un sistema catalizador del tipo antes mencionado; una cantidad nula o mínima de etileno conducente a 0,0 a 1,0% en peso de unidades repetitivas del etileno en el polímero resultante de esta etapa; y una cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR₂ entre 20 y 1000 g/10 min para el polímero, si esta etapa se realiza en primer lugar, o a un valor de MFR₂ para el polipropileno de entre 0,05 y 0,40 g/10 min, si esta etapa se realiza después de la etapa (a), siendo la proporción de polímero de esta etapa del 80 al 20% en peso de polipropileno.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el orden de las etapas es (a) $\Rightarrow$ (b).

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho sistema catalizador se agrega a la etapa (a) y el mismo sistema catalizador se utiliza después en la etapa (a) y en la etapa (b).

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el orden de las etapas es (b) $\Rightarrow$ (a).

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el sistema catalizador se agrega a la etapa (b) y el mismo sistema catalizador se utiliza en la etapa (b) y en la etapa (a).

6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa (a) se realiza en un reactor de bucle (CSTR) y la etapa (b) se realiza en un reactor de fase gaseosa, con lo que cualquier medio de reacción empleado y cualesquiera reactivos no reaccionados se extraen por lo menos en parte entre la etapa (a) y la etapa (b).

7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la proporción de copolímero resultante de la etapa (a) y los valores del MFR de la etapa (a) y la etapa (b) son tales que el valor FRR (=MFR₁₀/MFR₂) del polipropileno varía entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50.

8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sistema catalizador se ha preparado:

(i) disponiendo un procatalizador haciendo reaccionar un compuesto de haluro magnésico, escogido entre el cloruro magnésico, su complejo con etanol y otros derivados del cloruro magnésico, con tetracloruro de titanio y opcionalmente con un donador interno, representado por los ftalatos dialquílicos;

(ii) disponiendo como cocatalizador un compuesto organoaluminico escogido entre el aluminio triarílico representado por el aluminio trietilico, el cloruro de aluminio dialquílico, el sesquicloruro de aluminio alquílico, opcionalmente;

(iii) disponiendo como al menos un donador externo un éster de un ácido aromático representado por benzoato de metil p-metilo, o un compuesto organosilícico representado por alcoxi silanos o mezclas de los mismos, y, opcionalmente;

(iv) prepolimerizando una pequeña cantidad de olefina poniendo en contacto la olefina con el procatalizador, el cocatalizador y, opcionalmente, el donador externo.

9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la etapa (a) se emplea una parte de etileno que conduce a 1,0 a 7,0% en peso de unidades de etileno en el copolímero aleatorio resultante de esa etapa.

ES 2 180 967 T5

10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la etapa (a) se emplea una cantidad nula o mínima de hidrógeno, lo cual conduce a un valor de MFR_{10} entre 0,05 y 2,0 g/10 min para el copolímero aleatorio resultante de esta etapa, si la etapa se realiza en primer lugar.

11. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la proporción de copolímero aleatorio resultante de la etapa (a) es del 40 al 80% en peso del polipropileno.

12. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la etapa (b) se emplea una cantidad nula o mínima de etileno, que conduce a un 0,0 a 0,5% en peso de unidades repetitivas de etileno en el polímero resultante de esa etapa.

13. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la etapa (b) se emplea una cantidad de hidrógeno que conduce a un valor del MFR_2 de entre 30 y 500 g/10 min para el polímero resultante de esa etapa, si se realiza en primer lugar.

14. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la proporción de polímero resultante de la etapa (b) es del 60 al 20% en peso del polipropileno.

15. Procedimiento para la preparación de un polipropileno modificado por un elastómero, para aplicaciones, por ejemplo, como tuberías, fibras, películas, perfiles y moldeados, que contiene de un 1,0 a un 30% en peso de unidades repetitivas de etileno o de una C_4 - C_{10} - α -olefina y tiene un valor MFR_2 entre 0,05 y 50 g/10 min, polimerizando propileno y etileno o una C_4 - C_{10} - α -olefina en presencia de un sistema catalizador, cuyo componente procatalítico es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de titanio tetravalente y un compuesto de haluro magnésico y cuyo componente cocatalítico comprende un compuesto organoaluminico, e hidrógeno como agente regulador del peso molecular, disponiendo asimismo un componente elastómero para proporcionar dicho polipropileno modificado por un elastómero, **caracterizado** porque es un procedimiento para la preparación de un polipropileno resistente a la fluencia y consistente que comprende las siguientes etapas:

(a) copolimerizar propileno y etileno o una C_4 - C_{10} - α -olefina en un copolímero aleatorio a 40 a 110°C usando: un sistema catalizador del tipo antes mencionado; una parte de etileno o C_4 - C_{10} - α -olefina que conduce a un 1,0 a 10,0% en peso de unidades repetitivas de etileno o C_4 - C_{10} - α -olefina en el copolímero aleatorio; y una cantidad nula o mínima de hidrógeno que conduce a un valor del MFR_{10} de entre 0,01 y 5,0 g/10 min para el copolímero aleatorio, si esta etapa se realiza en primer lugar, o a un valor del MFR_2 para el polipropileno de entre 0,05 y 50 g/10 min, si esta etapa se realiza después de la etapa (b), siendo la proporción del copolímero aleatorio de esta etapa del 20 al 80% en peso del polipropileno;

(b) polimerizar propileno a 40 a 110°C usando: un sistema catalítico del tipo antes mencionado; una parte nula o mínima de etileno conducente a un 0,0 a 1,0% en peso de unidades repetitivas de etileno en el polímero resultante de esta etapa; y una cantidad de hidrógeno conducente a un valor del MFR_2 de entre 20 y 1000 g/10 min para el polímero, si esta etapa se realiza en primer lugar, o a un valor del MFR_2 para el polipropileno de entre 0,05 y 50 g/10 min si esta etapa se realiza después de la etapa (a), siendo la proporción del polímero de esta etapa del 80 al 20% en peso del polipropileno, y

(c) disponiendo un copolímero tipo caucho (elastómero) cuya proporción sea del 5 al 40% en peso del polipropileno, para proporcionar dicho polipropileno modificado por un elastómero.

16. Procedimiento, según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el orden de las etapas (a) y (b) es (a) $\Rightarrow$ (b).

17. Procedimiento, según la reivindicación 15 ó 16, **caracterizado** porque el sistema catalítico se agrega a la etapa (a) y el mismo sistema catalítico se usa después en la etapa (a) y en la etapa (b).

18. Procedimiento, según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el orden de las etapas (a) y (b) es (b) $\Rightarrow$ (a).

19. Procedimiento, según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el sistema catalítico se agrega a la etapa (b) y el mismo sistema catalítico se usa en la etapa (b) y la etapa (a).

20. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado** porque la etapa (a) se realiza en un reactor de bucle (CSTR) y la etapa (b) se realiza en un reactor de fase gaseosa, con lo que cualquier medio de reacción utilizado y cualesquiera reactivos no reaccionados son extraídos por lo menos en parte entre las etapas (a) y (b).

21. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, **caracterizado** porque la proporción del copolímero resultante de la etapa (a) y los valores del MFR de la etapa (a) y de la etapa (b) son tales que el valor del $FRR (=MFR_{10}/MFR_2)$ del polipropileno se halla entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50.

22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, **caracterizado** porque el sistema catalítico ha sido preparado:

ES 2 180 967 T5

(i) disponiendo un procatalizador haciendo reaccionar un compuesto de haluro magnésico, escogido entre el cloruro magnésico, su complejo con etanol y otros derivados del cloruro magnésico, con tetracloruro de titanio y opcionalmente con un donador interno representado por los ftalatos dialquílicos,

5 (ii) disponiendo como cocatalizador un compuesto organoaluminico escogido entre el aluminio trialquílico representado por el aluminio trietilico, el cloruro de aluminio dialquílico, el sesquicloruro de aluminio alquílico, opcionalmente,

10 (iii) disponiendo como por lo menos un donador externo un éster de un ácido aromático representado por el benzoato de metil p-metilo, o un compuesto organosilícico representado por silanos alcoxi o mezclas de los mismos, y, opcionalmente,

15 (iv) prepolimerizando una pequeña cantidad de olefina poniendo en contacto la olefina con el procatalizador, el cocatalizador y, opcionalmente, el donador externo.

23. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22, **caracterizado** porque en la etapa (a) se emplea una parte de etileno que conduce a un 1,0 a 7,0% en peso de unidades de etileno en el copolímero aleatorio resultante de esta etapa.

20 24. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, **caracterizado** porque en la etapa (a) se emplea una cantidad nula o mínima de hidrógeno, que conduce a un valor del MFR₁₀ de entre 0,05 y 2,0 g/10 min para el copolímero aleatorio resultante de esta etapa, si la etapa se realiza en primer lugar.

25 25. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, **caracterizado** porque la proporción del copolímero aleatorio resultante de la etapa (a) es del 40 al 80% en peso del polipropileno modificado por un elastómero.

30 26. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 25, **caracterizado** porque en la etapa (b) se emplea una cantidad nula o mínima de etileno que conduce de un 0,0 a 0,5% en peso de unidades repetitivas del etileno en el polímero resultante de esa etapa.

30 27. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 26, **caracterizado** porque en la etapa (b) se emplea una cantidad de hidrógeno que conduce a un valor del MFR₂ de entre 30 y 500 g/10 min para el polímero resultante de esa etapa, si se realiza en primer lugar.

35 28. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 27, **caracterizado** porque la proporción de polímero resultante de la etapa (b) es del 60 al 20% en peso de polipropileno modificado por un elastómero.

40 29. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 28, **caracterizado** porque la etapa (c) sigue a las etapas (a) y (b), preferentemente en el orden (a) ⇒ (b) ⇒ (c).

40 30. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 29, **caracterizado** porque en la etapa (c) el elastómero se obtiene copolimerizando por lo menos propileno y etileno en un elastómero.

45 31. Procedimiento, según la reivindicación 30, **caracterizado** porque en la etapa (c) el etileno y el propileno se copolimerizan en un elastómero en una relación tal que el copolímero de la etapa (c) contiene del 10 al 70% en peso de unidades de etileno.

50 32. Procedimiento, según la reivindicación 30 ó 31, **caracterizado** porque para el procedimiento de tres etapas se escogen independientemente las siguientes condiciones:

- una temperatura en la etapa (c) de entre 40 y 90°C,
- el sistema catalítico se agrega la etapa (a) y se emplea en las etapas (a), (b) y (c),
- 55 - la etapa (a) se realiza en un reactor de bucle (CSTR) y las etapas (b) y (c) se realizan en dos reactores de fase gaseosa separados,
- la parte de comonomero agregada se ajusta de manera que la proporción de unidades repetitivas del etileno después de las etapas (a) y (b) es del 1 al 4% en peso y la proporción de unidades repetitivas del etileno
- 60 después de las etapas (a), (b) y (c) es del 5 al 15% en peso,
- en la etapa (c) el etileno y el propileno se copolimerizan en un elastómero con una relación molar etileno/propileno de entre 30/70 y 50/50.

65 33. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 29, **caracterizado** porque en la etapa (c) el elastómero se obtiene agregando un elastómero preparado o natural al producto de la reacción de las etapas (a) y (b).

ES 2 180 967 T5

34. Procedimiento, según la reivindicación 33, **caracterizado** porque en la etapa (c) el elastómero preparado que se agrega es una poliolefina modificada por impacto.

5 35. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 34, **caracterizado** porque en la etapa (c) la poliolefina modificada por impacto es un polipropileno heterofásico modificado por impacto que tiene de un 5 a un 30% en peso de un copolímero elastómero de propileno-etileno.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65