

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 078**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2013** **E 13002102 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2796501**

54 Título: **Composición de polipropileno multimodal para aplicaciones de tuberías**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2016**

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED  
(BOROUGE) (50.0%)  
Sheikh Khalifa Energy Complex P.O. Box 6925  
Corniche Road  
Abu Dhabi, AE y  
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HEDESIU, CRISTIAN y  
ALASTALO, KAUNO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 569 078 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de polipropileno multimodal para aplicaciones de tuberías

**5 Introducción**

La presente invención se refiere a composiciones de polipropileno con un equilibrio de propiedades ventajoso con respecto a las propiedades mecánicas, incluyendo las propiedades de impacto y de rigidez/flexibilidad, y con propiedades de procesamiento ventajosas.

10 Los materiales de polipropileno se utilizan con frecuencia para varias aplicaciones de empalme de tuberías, tales como el transporte de fluidos, por ejemplo, agua o gas natural, durante el cual el fluido se presuriza y/o calienta. En particular, los materiales de polipropileno se utilizan en aplicaciones de fontanería y calefacción, tales como tuberías internas de presión para agua caliente y agua fría y accesorios, sistemas de calefacción de suelo y pared y conexiones de los radiadores.

15 De este modo, los copolímeros aleatorios de propileno son especialmente adecuados para aplicaciones de tuberías de presión para agua caliente y tuberías industriales, ya que los copolímeros aleatorios tienen, entre otras propiedades, una buena resistencia al impacto, rigidez, resistencia al deslizamiento y agrietamiento lento, y resistencia a la presión a largo plazo.

**Estado de la técnica**

20 Es bien conocido que el aumento de una de las propiedades del impacto o la rigidez/flexibilidad sacrifica la otra.

25 Además, las tuberías a base de copolímeros de propileno para aplicaciones de presión de agua caliente y agua fría a menudo están coloreadas, por ejemplo, de verde, gris, azul, y blanco, etc. Los diferentes pigmentos tienen diferentes efectos de nucleación sobre los copolímeros aleatorios de propileno y la variación en la intensidad del efecto de un color a otro dará lugar a variaciones dimensionales debido a las diferencias en la contracción asociada con la nucleación. Es deseable tener un material que tenga propiedades de contracción esencialmente independientes del color.

30 Naturalmente, la capacidad de procesamiento, tal como la frecuencia de salida de extrusión durante la producción de las tuberías y un tiempo de ciclado más corto durante el moldeo por inyección de los accesorios, debe ser industrialmente factible, así como la calidad de la superficie de la tubería y/o accesorios finales.

35 El documento WO 00/68315 (EP 1183307) da a conocer un homopolímero nucleado y un copolímero heterofásico de propileno y la utilización de los mismos en varias aplicaciones relacionadas principalmente con aplicaciones de moldeo. Los índices de fluidez de las composiciones no permiten las aplicaciones en tuberías.

40 El documento WO 99/24479 de Borealis da a conocer un polímero de propileno nucleado, aunque los ejemplos describen homopolímeros de propileno y copolímeros heterofásicos de propileno. Se afirma que los copolímeros heterofásicos de propileno son "rígidos" (ejemplos 9 y 10, por ejemplo, un módulo de flexión de aproximadamente 1500 y 1600 MPa), por lo que son adecuados para aplicaciones de tuberías de aguas residuales.

45 El documento WO 2006/010414 da a conocer una composición de copolímero de propileno adecuada para películas y tuberías. Dicha composición no contiene ningún copolímero aleatorio.

50 El documento WO 2003/016553 se refiere a una composición que se utiliza para películas y fibras que tienen índices de fluidez (230°C, 2,16 kg) de 16 g/10 min o superior. Las composiciones se producen mediante sistemas de catalizadores basados en compuestos de metalloceno.

55 El documento EP 885926 se refiere a composiciones que tienen un índice de fluidez de 0,6 g/10 min o superior que son adecuadas para usos que requieren transparencia, resistencia al blanqueo bajo tensión y buena resistencia al impacto a baja temperatura. Todos los ejemplos tienen un MFR<sub>2</sub> de más de 1,0 g/10 min, excepto el ejemplo 6 que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,6 g/10 min. Los datos de la tabla 1 muestran que el ejemplo 6 tiene un contenido de unidades de etileno de 9,1% en peso a 13% molar.

60 Existe aún una necesidad continua de nuevas composiciones de copolímeros de propileno con un equilibrio ventajoso de propiedades mecánicas que satisfagan las crecientes demandas requeridas para aplicaciones de tuberías, en particular para aplicaciones de tuberías de presión, de manera más preferente, para aplicaciones de tuberías de presión de agua caliente y agua fría.

**Objetivos de la presente invención**

65 La presente invención da a conocer una nueva composición de polipropileno multimodal que es muy adecuada para

aplicaciones de tuberías, de manera preferente, para aplicaciones de tuberías de presión de agua caliente y agua fría. La presente invención da a conocer además un artículo, de manera preferente, una tubería, que es, de manera preferente, una tubería de presión, de manera más preferente, una tubería de presión para aplicaciones de agua caliente y agua fría, o un accesorio para una tubería que contiene la composición de polipropileno multimodal de la presente invención.

### Características de la invención

La presente invención da a conocer una composición de polipropileno multimodal adecuado para aplicaciones de tuberías que comprende un copolímero de propileno multimodal (U), como mínimo, con un comonomero seleccionado entre alfa-olefinas con de 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 4,0 al 10,0% molar, en la que la composición de polipropileno multimodal tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (2,16 kg, 230°C) de 0,05 a 1,00 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, un contenido de fracción de solubles en frío en xileno (XCS) del 4,0 al 17,0% en peso, determinado a 25°C según la norma ISO 16152, y un índice de polidispersidad  $PI$  de 2,5 a 4,0  $Pa^{-1}$ , determinado mediante mediciones reológicas según las normas ISO 6721-1 e ISO 6721-10, tal como se describe a continuación en la sección de Procedimientos de determinación.

La presente invención da a conocer además un artículo, de manera preferente, una tubería, que es, de manera preferente, una tubería de presión, o un accesorio para una tubería que comprende la composición de polipropileno multimodal de la presente invención, tal como se define anteriormente, incluyendo cualquier realización preferente y subgrupos de las mismas.

### Definiciones

Un copolímero de propileno en el presente documento significa un polímero que consiste esencialmente en unidades de monómero de propileno y unidades de comonomero, por lo que las unidades de comonomero en la cantidad total son, como mínimo, hasta un 0,1% molar.

Un copolímero aleatorio de propileno indica un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonomero, en el que las unidades de comonomero están distribuidas aleatoriamente en la cadena polimérica. El copolímero aleatorio no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en el mismo.

Tal como es conocido por un experto en la materia, un copolímero aleatorio es diferente del polipropileno heterofásico que es un copolímero de propileno que comprende un componente (1) de matriz de homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno y un componente (2) de copolímero elastomérico de propileno con una o más de etileno y copolímeros de alfa-olefina  $C_4-C_8$ , en el que el componente (2) de copolímero elastomérico (amorfo) está dispersado en dicho polímero (1) de matriz de homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno.

De este modo, un homopolímero de propileno indica un polímero que consiste esencialmente de unidades de monómero de propileno. Debido a los requisitos de polimerización a gran escala, puede ser posible que el homopolímero de propileno incluya cantidades menores de unidades de comonomero, que, habitualmente, son inferiores al 0,1% molar, de manera preferente, inferiores al 0,05% molar, de la manera más preferente, inferiores al 0,01% molar del homopolímero de propileno.

Un agente de nucleación indica en el presente documento un compuesto o composición que se añade con el propósito de aumentar la velocidad de cristalización dentro del polímero sólido y conducir a un mayor grado de cristalinidad (y, a menudo, a un tamaño de cristal más pequeño) del polímero sólido.

La tubería de presión para aplicaciones de agua caliente y agua fría tiene un significado conocido en el sector de las aplicaciones de tuberías de polipropileno e implica para una persona experta requisitos de propiedades generalmente aceptadas para que la tubería se pueda utilizar en dichas aplicaciones.

Habitualmente, a un polímero de propileno que comprende, como mínimo, dos fracciones (componentes) de polímero de propileno, que ha sido producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y/o diferentes contenidos de comonomero para las fracciones, producido, de manera preferente, mediante polimerización en múltiples etapas de polimerización con diferentes condiciones de polimerización, se hace referencia como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero de las que consiste el polímero de propileno. Como ejemplo de polímero de propileno multimodal, un polímero de propileno que consiste en sólo dos fracciones se denomina "bimodal", mientras que un polímero de propileno que consiste en tres fracciones sólo se denomina "trimodal".

De este modo, el término "diferente" significa que las fracciones de polímero de propileno se diferencian entre sí, como mínimo, en una propiedad, de manera preferente, en el peso promedio de peso molecular o contenido de comonomero, o ambos, de manera más preferente, en, como mínimo, el peso molecular promedio en peso.

La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de dicho polímero de propileno multimodal es, como mínimo, claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

5 Se conoce que el índice de fluidez (MFR) de un polímero es una indicación del peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero, cuanto mayor es el MFR, más bajo es el Mw del polímero y, respectivamente, cuanto menor es el MFR, mayor es el Mw del polímero.

## 10 Descripción detallada de la invención

De manera sorprendente, se ha descubierto que la composición de polipropileno multimodal, según la presente invención, presenta un equilibrio ventajoso de propiedades entre las propiedades mecánicas según las propiedades del módulo de flexión y resistencia al impacto, tal como puede observarse a partir de la resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a una temperatura fría de 0°C y, de manera preferente, también a temperatura ambiente. El equilibrio entre el módulo de flexión y la resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a baja temperatura proporciona la flexibilidad suficiente y buenas propiedades de impacto a la composición de polipropileno multimodal de la presente invención, haciéndola muy adecuada para aplicaciones de tuberías, de manera preferente, para aplicaciones de tuberías de presión, de manera preferente, aplicaciones de tuberías de presión de agua caliente y agua fría. De manera más preferente, la presente composición de polipropileno multimodal muestra una resistencia a la fluencia ventajosamente posible, tal como puede observarse a partir de la tensión de tracción. De manera más preferente, la presente composición de polipropileno multimodal presenta una resistencia a la presión ventajosa requerida para aplicaciones de tuberías de presión. La presente composición de polipropileno multimodal presenta también, de manera preferente, un comportamiento de procesamiento ventajoso en términos de extrusión de las tuberías y/o tiempo de ciclado de accesorios moldeados. La tubería o accesorios finales obtenidos presentan un comportamiento de contracción uniforme y una buena calidad de la superficie.

Por lo tanto, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención y el artículo, de manera preferente, la tubería y/o los accesorios, se describen a continuación con realizaciones generalizables y subgrupos de las mismas preferentes y con propiedades e intervalos de las propiedades de las mismas preferentes. "Generalizables" significa en el presente documento que cualquiera de las realizaciones, subgrupos, propiedades e intervalos de propiedades preferentes de la composición de polipropileno multimodal de la presente invención pueden combinarse entre sí, y en cualquier orden.

35 Sin ligarse a ninguna teoría, se cree que, como mínimo, el contenido de comonomero y el contenido de fracción de solubles en frío (XCS) de la composición de polipropileno multimodal contribuyen al equilibrio ventajoso de propiedades entre las propiedades del módulo de flexión y resistencia al impacto, así como la resistencia a la presión, de la presente invención.

40 De manera preferente, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención comprende un copolímero de propileno multimodal (U), que comprende

45 (A) del 75 al 98% en peso de una composición de copolímero aleatorio de propileno (X) que tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min, o un contenido de unidades de comonomero del 2,0 al 12,0% molar, o ambos; y

50 (B) del 2 al 25% en peso de un copolímero de propileno (Y), en el que el comonomero se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> y, mediante lo cual, el copolímero de propileno (Y) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,0001 a 0,1 g/10 min, o un contenido de unidades de comonomero del 9,0 al 40,0% molar, o ambos.

En el presente documento, en el texto a continuación, las definiciones de los componentes de la presente invención alternativamente pueden abreviarse, en cuyo caso las letras (U), (X), (Y), (V), (W), etc. se refieren al componente respectivo. Por ejemplo, "composición de copolímero aleatorio de propileno (X)" se utiliza también de manera corta como "composición de copolímero de propileno (X)" o "composición de copolímero (X)" y, de manera similar, el "copolímero de propileno multimodal (U)" se acorta como "copolímero de propileno (U)".

De manera preferente, la composición de copolímero de propileno (X) y copolímero de propileno (Y) son diferentes con respecto al contenido de comonomero y/o con respecto a los valores del MFR<sub>2</sub>, de manera preferente, la composición de copolímero de propileno (X) y copolímero de propileno (Y) presentan, como mínimo, diferentes valores de MFR<sub>2</sub>, de manera más preferente, como mínimo, un contenido de comonomero y valores de MFR<sub>2</sub> diferentes.

65 La combinación de la composición de copolímero de propileno (X) y copolímero de propileno (Y) es ventajosa para lograr el contenido de comonomero y el contenido de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno multimodal de la presente invención y, de este modo, contribuye al equilibrio ventajoso de

propiedades entre módulo de flexión y las propiedades de impacto, así como la resistencia a la presión, de la presente invención.

5 La composición de copolímero de propileno (X) comprende, de manera preferente, como mínimo, dos componentes de polímero de propileno que tienen, como mínimo, un MFR<sub>2</sub> diferente o un contenido de comonómero diferente y se seleccionan entre homopolímero de propileno y copolímero de propileno, siempre que, como mínimo, uno de los dos componentes sea un copolímero aleatorio de propileno, de manera preferente, ambos componentes de polímero de propileno son copolímeros aleatorios de propileno.

10 De este modo, de manera preferente, la composición de polímero multimodal de la presente invención comprende el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero de propileno (X), que comprende  
 del 30 al 60% en peso de un primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 5,0 g/10 min; y  
 15 del 40 al 70% en peso de un segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W), que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,04 a 0,60 g/10 min; siempre que, como mínimo, uno de dichos primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) y dicho segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) sea un copolímero aleatorio de propileno.

20 El primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) y el segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) son diferentes con respecto al contenido de comonómero y/o con respecto a los valores de MFR<sub>2</sub>, y, de manera preferente, el MFR<sub>2</sub> del primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) es superior al MFR<sub>2</sub> del segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W), y opcionalmente, y, de manera preferente, el MFR<sub>2</sub> del segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) es superior al MFR<sub>2</sub> de  
 25 copolímero de propileno (Y).

Como mínimo, dicho segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) es, de manera preferente, un copolímero aleatorio de propileno.

30 De manera más preferente, la composición de polímero multimodal de la presente invención comprende el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero de propileno (X), que comprende  
 del 30 al 60% en peso del primer copolímero aleatorio de propileno (V) que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 5,0 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 1,0 al 6,0% molar, o ambos; y  
 35 del 40 al 70% en peso del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,04 a 0,60 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 3,0 al 12,0% molar, o ambos.

A continuación, se proporcionan las definiciones de las propiedades de MFR y de contenido de comonómero preferentes para el primer y segundo componente de copolímero aleatorio de propileno (V) y (W) preferentes, sin embargo, las definiciones para las propiedades de MFR se aplican por igual al primer y segundo homopolímeros de propileno (V) y (W), respectivamente.  
 40

El primer copolímero aleatorio de propileno (V) y el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) son diferentes con respecto al contenido de comonómero y/o con respecto a los valores de MFR<sub>2</sub>, de manera preferente, el primer copolímero aleatorio de propileno (V) y el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) tienen, como mínimo, valores de MFR<sub>2</sub> diferentes, de manera más preferente, como mínimo, un contenido de comonómero y valores de MFR<sub>2</sub> diferentes.  
 45

Cada uno del primer copolímero aleatorio de propileno (V), el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) y el copolímero de propileno (Y) tienen, de manera preferente, un MFR<sub>2</sub> y/o un contenido de comonómero diferentes, de manera más preferente, como mínimo, un MFR<sub>2</sub> diferente, de la manera más preferente, un MFR<sub>2</sub> diferente y un contenido de comonómero diferente.  
 50

De manera preferente, el MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) es superior al MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) y/o el contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X) es inferior al contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y). De manera más preferente, el MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) es superior al MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) y el contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X) es inferior al contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y).  
 55

De manera más preferente, el MFR<sub>2</sub> del primer copolímero aleatorio de propileno (V) es superior al MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) y el MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es superior al MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y); y/o el contenido de comonómero del primer copolímero aleatorio de propileno (V) es inferior al contenido de comonómero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) y el contenido de comonómero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es inferior al contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y).  
 60  
 65

De manera aún más preferente, el MFR<sub>2</sub> del primer copolímero aleatorio de propileno (V) es superior al MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) y el MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es superior al MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) y el contenido de comonomero del primer copolímero aleatorio de propileno (V) es inferior al contenido de comonomero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W), y el contenido de comonomero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es inferior al contenido de comonomero del copolímero de propileno (Y).

La composición de polímero (X) puede contener una fracción de prepolímero. En caso de presencia de una fracción de prepolímero, dicha fracción se calcula con respecto a la cantidad (% en peso) de la composición de copolímero de propileno (X), de manera más preferente, con respecto a la cantidad (% en peso) del primer copolímero aleatorio de propileno (V). La fracción de prepolímero puede ser un homopolímero o un copolímero de propileno.

La composición de polipropileno multimodal comprende, opcionalmente, un agente de nucleación (Z).

Por consiguiente, el agente de nucleación preferente (Z) se puede incorporar a la composición de polipropileno multimodal mediante la adición de parte o todo el agente de nucleación preferente (Z) por separado (por ejemplo, mediante técnicas de composición conocidas) al copolímero de propileno multimodal (U). De manera alternativa, parte o todo el agente de nucleación preferente (Z) se puede incorporar a la composición de polipropileno multimodal al estar presente en cualquiera o todos los componentes de polipropileno mencionados anteriormente del copolímero de propileno multimodal (U), en particular, en la composición de copolímero (X), de manera preferente, en el primer copolímero de propileno (V) y/o en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W), de manera más preferente, tanto en el primer como en el segundo copolímero de propileno (V) y (W); y/o en el copolímero de propileno (Y), de manera más preferente, en el primer copolímero de propileno (V) y en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) de la composición de copolímero de propileno (X), así como en el copolímero de propileno (Y).

Por consiguiente, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención comprende, de manera preferente, consiste en, el copolímero de propileno multimodal (U), un agente de nucleación (Z) opcional, y preferente, y aditivos adicionales opcionales.

De manera aún más preferente, dicho copolímero de propileno multimodal (U) de la composición de polipropileno multimodal consiste en dicha composición de copolímero de propileno (X), dicho copolímero de propileno (Y), dicho agente de nucleación (Z) opcional, y preferente, y aditivos adicionales opcionales.

De manera aún más preferente, dicha composición de copolímero de propileno (X) de dicho copolímero de propileno multimodal (U) de la composición de polipropileno multimodal consiste en el primer copolímero aleatorio de propileno (V), el segundo copolímero aleatorio de propileno (W), dicho agente de nucleación (Z) opcional, y preferente, y aditivos adicionales opcionales. Adicionalmente, de manera preferente, dicho copolímero de propileno (Y) consiste en el copolímero de propileno (Y) y dicho agente de nucleación (Z) opcional, y preferente, y aditivos adicionales opcionales.

La cantidad del agente de nucleación preferente (Z) en la composición de polipropileno multimodal, cuando, de manera preferente, está presente, es de 0,1 a 10000 ppm en peso (significa partes por millón en base al peso total de la composición de polipropileno multimodal (100% en peso), de manera preferente, en base a la cantidad combinada de copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z), también abreviado en el presente documento como ppm). Dicha cantidad significa la suma total de la cantidad de agente de nucleación (Z) presente en la composición de polipropileno multimodal. Es decir, dicha cantidad puede ser el total de la cantidad resultante de la incorporación del agente de nucleación (Z) por separado al copolímero de propileno (U) y/o resultante de cualquier cantidad o cantidades del agente de nucleación (Z) que está presente originalmente en el copolímero de propileno (U), es decir, en la composición de copolímero de propileno (X), de manera preferente, en el primer copolímero aleatorio de propileno (V) y/o en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W), y/o en el copolímero de propileno (Y), en el momento de formación de la composición.

Es preferente que el agente de nucleación (Z) esté presente en la composición de polipropileno multimodal. Se cree que el agente de nucleación (Z) contribuye al equilibrio ventajoso de propiedades entre las propiedades de módulo de flexión y de resistencia al impacto, así como la resistencia a la presión, de la presente invención.

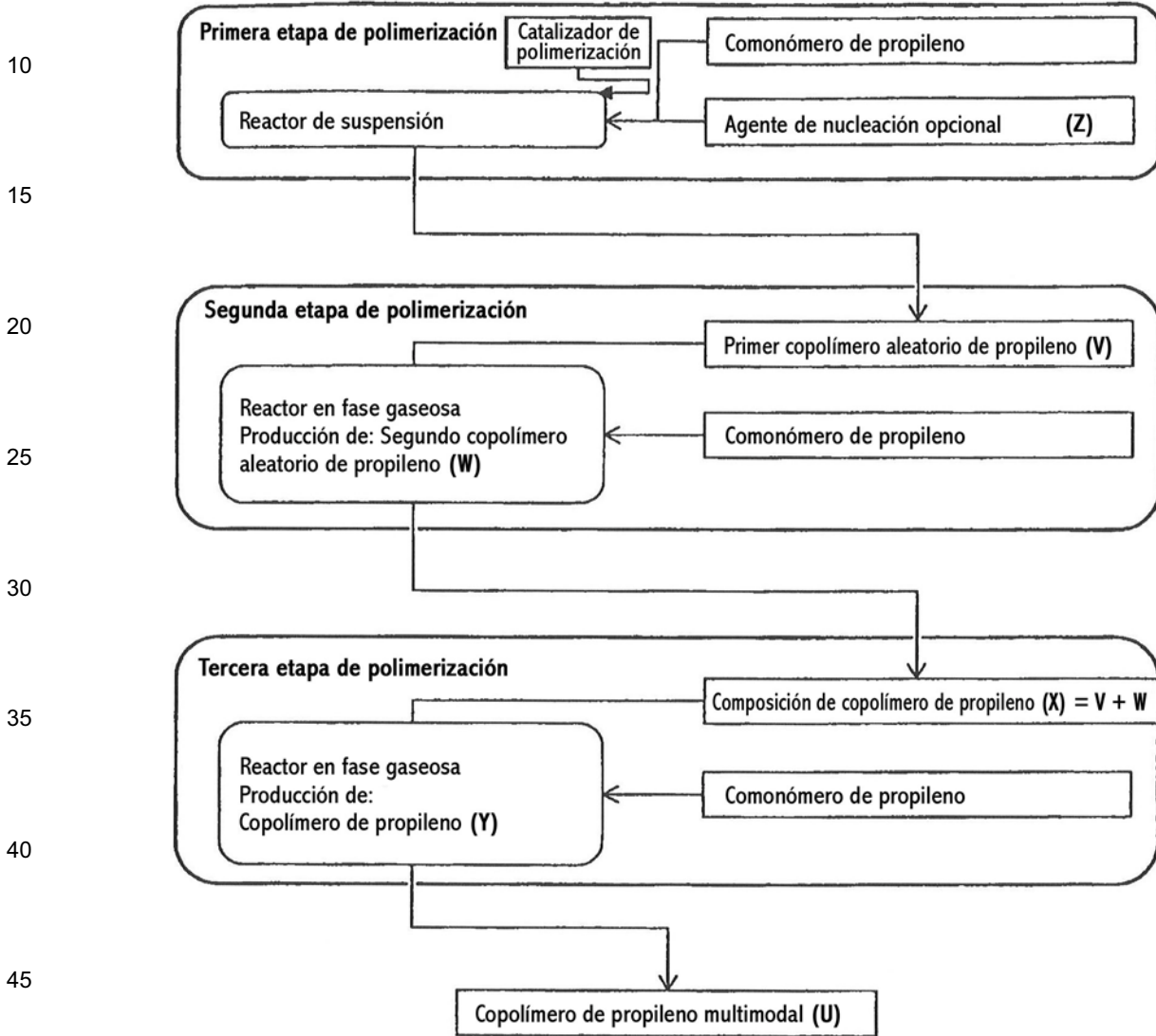
El copolímero de propileno multimodal (U) puede comprender uno, dos o más tipos, de manera preferente, uno o dos tipos, de la manera más preferente, un tipo de comonomero o comonomeros.

Los comonomeros de dicho copolímero de propileno multimodal (U) se seleccionan, de manera preferente, entre alfa-olefinas C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>. Un comonomero particular preferente es etileno.

La composición de polipropileno de la presente invención es, de manera más preferente, un copolímero de propileno multimodal (U), que es un copolímero de propileno con comonomero de etileno.

El esquema 1 es un diagrama de flujo general que ilustra el procedimiento de producción preferente para la producción de la composición de polipropileno multimodal más preferente de la presente invención y los componentes de polipropileno preferentes de la misma.

5



10

15

20

25

30

35

40

45

Esquema 1

50

La composición de polímero de polipropileno multimodal de la presente invención también puede definirse mediante la definición de un producto obtenido mediante un procedimiento, que tiene un significado conocido en el sector de las patentes.

55

Por consiguiente, igualmente, de manera alternativa a los subgrupos preferentes anteriores, la composición de polipropileno multimodal comprende un copolímero de propileno multimodal (U) que contiene, como mínimo, un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 4,0 al 10,0% molar

60

en el que la composición de polipropileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C) de 0,05 a 1,00 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, un contenido de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del 4,0 al 17,0% en peso, determinado a 25°C según la norma ISO 16152, en el que la composición de polipropileno multimodal es obtenible mediante un procedimiento de múltiples etapas, en el que el propileno y, como mínimo, un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono se polimeriza en presencia de

65

(I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador interno de electrones; y

(II) un cocatalizador que comprende un alquil aluminio y, opcionalmente, un donador externo de electrones; y

(III) un agente de nucleación (Z) opcional, de manera preferente, un agente de nucleación (Z) polimérico, de manera preferente, el agente de nucleación (Z) está presente y es, de manera preferente, un polímero de un compuesto de vinilo de fórmula 1 tal como se define a continuación, de manera más preferente, un polímero de vinilciclohexano y/o 3-metil-1-buteno, de manera aún más preferente, un polímero de vinilciclohexano;

comprendiendo el procedimiento de múltiples etapas las etapas de

(A) polimerizar de manera continua propileno, opcionalmente, un comonómero seleccionado del grupo de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, dicho comonómero en la primera etapa de polimerización a una temperatura de 60 a 100°C y una presión de 40 a 65 bar para producir un primer polímero de propileno (V), en el que el primer polímero de propileno (V) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C; norma ISO 1133) de 0,3 a 5,0 g/10 min;

(B) extraer de la primera etapa de polimerización una corriente que comprende el primer polímero de propileno (V) y transferir dicha corriente a una segunda etapa de polimerización;

(C) polimerizar propileno en presencia de dicho primer polímero de propileno (V) en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 19 a 25 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, como mínimo, un comonómero, para producir una composición de copolímero (X) de dicho primer polímero de propileno (V) y un segundo polímero de propileno (W); siempre que, como mínimo, uno de dichos primer y segundo polímeros (V) y (W) sea un copolímero aleatorio de propileno;

comprendiendo dicha composición de copolímero (X)

del 30 al 60% en peso de dicho primer polímero de propileno (V) y del 40 al 70% en peso de dicho segundo polímero de propileno (W) con respecto a la composición de copolímero (X),

en la que la composición de copolímero (X) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min que es inferior al MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero (V);

(D) extraer una corriente que comprende la composición de copolímero (X) de la segunda etapa de polimerización y transferir dicha corriente a una tercera etapa de polimerización;

(E) polimerizar propileno y, como mínimo, un comonómero en presencia de la composición de copolímero (X) en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 10 a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, como mínimo, un comonómero, para producir el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero (X) y un componente adicional de copolímero de propileno (Y), en el que el copolímero de propileno multimodal (U) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,00 g/10 min;

en el que el copolímero de propileno multimodal (U) comprende del 75 al 98% en peso, de manera preferente, del 85 al 95% en peso de dicha composición de copolímero (X) y del 2 al 25% en peso, de manera preferente, del 5 al 15% en peso de dicho copolímero de propileno (Y); y

en el que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y) es del 9,0 al 40% molar;

(F) extraer de manera continua una corriente que comprende el copolímero de propileno multimodal (U) de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar el copolímero de propileno multimodal (U) con aditivos; y

(G) extruir el copolímero de propileno multimodal (U) en gránulos.

De manera más preferente, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención es obtenible mediante el procedimiento de múltiples etapas tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa adicional (AA) que precede a la etapa (A), en la que

(AA) polimerizar un compuesto de vinilo de la fórmula (1) tal como se ha definido anterior o posteriormente, de manera preferente, vinilciclohexano (VCH) en presencia de un sistema catalizador que comprende el componente de catalizador sólido (I) para obtener un sistema catalizador modificado que es la mezcla de reacción que comprende el componente de catalizador sólido (I) y el polímero producido del compuesto de vinilo de fórmula (1), de manera preferente, y en el que, la proporción en peso (g) del polímero del compuesto de vinilo de la fórmula (1) con respecto al componente de catalizador sólido (I) es de hasta 5 (5:1), de manera preferente, hasta 3 (3:1), de la manera más preferente, es de 0,5 (1:2) a 2 (2:1), y el sistema catalizador modificado obtenido se introduce en la etapa de polimerización (A) del procedimiento de múltiples etapas para la producción del copolímero de propileno multimodal (U).

De manera preferente, la composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno multimodal (U) tiene las siguientes propiedades. Debe entenderse que los subgrupos y/o intervalos de las propiedades preferentes mostrados a continuación se pueden combinar en cualquier orden:

a) MFR

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según



la presente invención, tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (2,16 kg, 230°C) de 0,05 a 1,00 g/10 min, de manera preferente, de 0,10 a 0,70 g/10 min, de manera más preferente, de 0,15 a 0,50 g/10 min, y de la manera más preferente, de 0,18 a 0,40 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

*b) Contenido de XCS*

Además, la composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene un contenido de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del 4,0 al 17,0% en peso, de manera preferente, del 5,0 al 15,0% en peso, y de la manera más preferente, del 6,0 al 13,5% en peso, con respecto al peso del copolímero aleatorio de propileno multimodal, determinado a 25°C según la norma ISO 16152.

*c) Contenido de XCU*

Además, la composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, un contenido de fracción de insolubles en frío (XCU) del 83,0 al 96,0% en peso, de manera más preferente, del 85,0 al 95,0% en peso, y de la manera más preferente, del 86,5 al 94,0% en peso, con respecto al peso del copolímero aleatorio de propileno multimodal, determinado a 25°C según la norma ISO 16152.

*d) Índice de polidispersidad*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene un índice de polidispersidad (PI) de 2,5 a 4,0  $Pa^{-1}$ , de manera preferente, de 2,9 a 3,9  $Pa^{-1}$ , y de la manera más preferente, de 3,1 a 3,8  $Pa^{-1}$ , determinado mediante mediciones reológicas tal como se describe a continuación en la sección de ejemplos.

*e) Temperatura de cristalización*

Además, la composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, una temperatura de cristalización  $T_c$ , como mínimo, de 110°C, de manera más preferente, como mínimo, de 112°C, y de la manera más preferente, como mínimo, de 114°C, determinada según las normas ISO 11357-1, 11357-2, y 11357-3. En general, la temperatura de cristalización  $T_c$  no es superior a 130°C.

*f) Resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a 0°C*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, una resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca (NIS) a 0°C, como mínimo, de 4,0  $kJ/m^2$ , de manera más preferente, como mínimo, de 5,0  $kJ/m^2$ , de manera aún más preferente, como mínimo, de 6,0  $kJ/m^2$ , de manera incluso aún más preferente, como mínimo, de 7,0  $kJ/m^2$  y, de la manera más preferente, como mínimo, de 8,0  $kJ/m^2$ , determinada según la norma ISO 179/1eA:2000 utilizando muestras moldeadas por inyección con muescas. En general, la resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca (NIS) a 0°C no es superior a 40  $kJ/m^2$ .

*g) Resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a 23°C*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, una resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca (NIS) a 23°C, como mínimo, de 30  $kJ/m^2$ , de manera más preferente, como mínimo, de 40  $kJ/m^2$ , y de la manera más preferente, como mínimo, de 50  $kJ/m^2$ , determinada según la norma ISO 179/1eA:2000 utilizando muestras moldeadas por inyección con muescas. En general, la resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca (NIS) a 23°C no es superior a 130  $kJ/m^2$ .

*h) Módulo de flexión*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, un módulo de flexión, como mínimo, de 700 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 750 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 800 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 830 MPa, determinado según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N en muestras de ensayo que tienen una dimensión de 80 x 10 x 4,0  $mm^3$  (longitud x anchura x grosor) preparadas mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2. El límite superior del módulo de flexión habitualmente no suele superar los 1400 MPa, y es, de manera preferente, de 1200 MPa o menos. La composición de polipropileno tiene, de la manera más preferente, un módulo de flexión de 830 a 1100 MPa.

*i) Tensión de tracción en el punto de fluencia*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según la presente invención, tiene, de manera preferente, una tensión de tracción en el punto de fluencia, como mínimo, de 20 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 22 MPa, y de la manera más preferente, como mínimo, de 24 MPa, determinada según la norma ISO 527-2:1996 utilizando muestras de ensayo moldeadas por inyección de tipo 1A preparadas según la norma ISO 527-2:1996. En general, la tensión de tracción en el punto de fluencia no es superior a 40 MPa.

*j) Contenido de comonomero*

Dicho, como mínimo, un comonomero del copolímero de propileno multimodal (U), según la presente invención, se selecciona entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 3,5 al 12,0% molar, de manera preferente, del 4,0 al 10,0% molar, de manera más preferente, del 4,5 al 9,0% molar, de la manera más preferente, del 5,0 a 9,0% molar, en base al contenido total de unidades monoméricas en el copolímero de propileno multimodal (U).

*k) Relación entre la temperatura de cristalización  $T_c$  y el contenido de comonomero*

La composición de polipropileno multimodal, de manera más preferente, el copolímero de propileno (U), según

la presente invención, tiene, de manera preferente, la siguiente relación entre la temperatura de cristalización  $T_c$  y el contenido de comonómero:  $T_c \times$  contenido de comonómero del copolímero de propileno multimodal (U) es, como mínimo, de 400 °C % molar, de manera más preferente, como mínimo, 450 °C % molar, y de la manera más preferente, como mínimo, de 480 °C % molar, y no es superior a 1500 °C% molar.

5 *l) Contenido de la composición de copolímero (X) del copolímero de propileno multimodal (U)*

La cantidad de la composición de copolímero de propileno (X) preferente en el copolímero de propileno multimodal (U) es del 75 al 98%, de manera preferente, del 85 al 95% en peso, de manera más preferente, del 88 al 95% en peso.

*m) Contenido del copolímero de propileno (Y) del copolímero de propileno multimodal (U)*

10 Además, la cantidad del copolímero de propileno (Y) preferente en el copolímero de propileno multimodal (U) es del 2 al 25%, de manera preferente, del 5 al 15% en peso, de manera más preferente, del 5 al 12% en peso.

Además, el copolímero de propileno multimodal (U) tiene, de manera más preferente, las siguientes propiedades y/o intervalos de propiedades:

15 *n) Cociente de la división de  $MFR_{2,u}$  entre  $MFR_{2,x}$*   
De manera preferente, el cociente de la división de  $MFR_{2,u}$  entre  $MFR_{2,x}$ , según la presente invención, es de 0,4 a 0,95, de manera preferente, de 0,5 a 0,90, y de la manera más preferente, de 0,6 a 0,85.

20 *o) Cociente de la división de  $C_{2,x}$  entre  $C_{2,u}$*

De manera preferente, el cociente de la división del contenido de comonómero de la composición de copolímero (X),  $C_{2,x}$ , entre el contenido de comonómero del copolímero de propileno multimodal (U),  $C_{2,u}$ , según la presente invención, es de 0,50 a 0,96, de manera preferente, de 0,55 a 0,95, y de la manera más preferente, de 0,60 a 0,90.

*p) Composición de copolímero (X) preferente del copolímero de propileno multimodal (U)*

25 *i.  $MFR_2$  de la composición de copolímero (X)*

La composición de copolímero (X), según la presente invención, tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (2,16 kg, 230°C) de 0,05 a 1,0 g/10 min, de manera preferente, de 0,1 a 0,9 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

30 *ii. Contenido del primer homopolímero o copolímero de propileno (V) de la composición de copolímero (X)*

La cantidad del primer homopolímero o copolímero de propileno preferente, de manera preferente, copolímero aleatorio de propileno (V) en la composición de copolímero (X), según la presente invención, es del 30 al 60% en peso, de manera preferente, del 33 al 55% en peso, y de la manera más preferente, del 40 al 53% en peso.

35 *ii. Contenido del segundo homopolímero o copolímero de propileno (W) de la composición de copolímero (X)*

La cantidad del segundo homopolímero o copolímero de propileno preferente, de manera preferente, copolímero aleatorio de propileno (W) en la composición de copolímero (X), según la presente invención, es del 40 al 70% en peso, de manera preferente, del 45 al 67% en peso, y de la manera más preferente, del 47 al 60% en peso.

40 *iv. Contenido de XCS de la composición de copolímero (X)*

Además, la composición de copolímero (X), según la presente invención, tiene, de manera preferente, un contenido de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del 3,0 al 20,0% en peso, de manera preferente, del 4,0 al 15,0% en peso, y de la manera más preferente, del 4 al 7% en peso, con respecto al peso de la composición de copolímero (X), determinado a 25°C según la norma ISO 16152.

45 *v. Contenido de comonómero de la composición de copolímero (X)*

El comonómero de la composición de copolímero (X), según la presente invención, se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas con 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 2,0 al 12,0% molar, de manera preferente, del 2,5 al 10,0% molar y, de la manera más preferente, del 4,0 al 6,0% molar, en base al contenido total de unidades monoméricas en la composición de copolímero (X).

50 *vi. Cociente de la división de  $MFR_{2,x}$  entre  $MFR_{2,v}$*

De manera preferente, el cociente de la división del valor de  $MFR_2$  de la composición de copolímero de propileno (X) entre el valor de  $MFR_2$  del primer copolímero aleatorio de propileno (V), según la presente invención, es de 0,20 a 0,80, de manera preferente, de 0,25 a 0,75, y de la manera más preferente, de 0,30 a 0,70.

55 *vii. Cociente de la división del contenido de comonómero  $C_{2,v}$  entre el contenido de comonómero  $C_{2,x}$*

De manera preferente, el cociente de la división del contenido de comonómero del primer copolímero de propileno (V),  $C_{2,v}$ , entre el contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X),  $C_{2,x}$ , según la presente invención, es de 0,50 a 0,98, de manera preferente, de 0,60 a 0,98, y de la manera más preferente, de 0,70 a 0,98.

60 *q) Primer homopolímero copolímero de propileno (V) preferente de la composición de copolímero de propileno (X) de copolímero de propileno multimodal (U)*

65

*i. MFR<sub>2</sub>*

El primer homopolímero o copolímero de propileno, de manera preferente, el copolímero aleatorio de propileno, (V), según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C) de 0,3 a 5,0 g/10 min, de manera preferente, de 0,3 a 3,0 g/10 min, y de la manera más preferente, de 0,35 a 2,8 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

*ii. Contenido de XCS*

Además, el primer homopolímero o copolímero de propileno, de manera preferente, el copolímero aleatorio de propileno, (V), según la presente invención tiene un contenido de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del 1,0 al 20,0% en peso, de manera preferente, del 2,0 al 15,0% en peso, y de la manera más preferente, del 3,0 al 10,0% en peso, con respecto al peso de la composición de copolímero de propileno (X), determinado a 25°C según la norma ISO 16152.

*iii. Contenido de comonomero*

El comonomero del primer copolímero aleatorio de propileno (V) preferente, según la presente invención, se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas con 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 0,1 al 6,0% molar, de manera preferente, del 0,5 al 5,0% molar, y de la manera más preferente, del 2,0 al 5,0% molar, en base al contenido total de unidades monoméricas en el primer copolímero aleatorio de propileno (V).

*r) Segundo homopolímero o copolímero de propileno preferente, de manera preferente, copolímero aleatorio de propileno, (W), de la composición de copolímero de propileno (X) de copolímero de propileno multimodal (U)*

*i. MFR<sub>2</sub>*

El segundo homopolímero o copolímero de propileno, de manera preferente, el copolímero aleatorio de propileno, (W), según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C) de 0,04 a 0,60 g/10 min, de manera preferente, de 0,06 a 0,30 g/10 min, y de la manera más preferente, de 0,10 a 0,25 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

*ii. Contenido de comonomero*

El comonomero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) preferente, según la presente invención, se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas con 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 3,0 al 12,0% molar, de manera preferente, del 3,5 al 10,0% molar, y de la manera más preferente, del 4,0 al 7,0% molar, en base al contenido total de unidades monoméricas en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W).

*s) Copolímero de propileno preferente (Y) de copolímero de propileno multimodal (U)*

*i. MFR<sub>2</sub>*

El copolímero de propileno, (Y), según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C) de 0,0001 a 0,10 g/10 min, de manera preferente, de 0,001 a 0,08 g/10 min, y de la manera más preferente, de 0,005 a 0,07 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

*ii. Contenido de comonomero*

El comonomero del copolímero de propileno (Y), según la presente invención, se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas con 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 9 al 40% molar, de manera preferente, del 10 al 40% molar, de manera preferente, del 12 al 40% molar, de manera más preferente, del 12 al 38% molar, y de la manera más preferente, del 12 al 30% molar, en base al contenido total de unidades monoméricas en el copolímero de propileno (Y).

La contracción de la composición de polipropileno después de conformar la composición en un artículo, de manera preferente, una tubería o un accesorio de tubería, es, de manera preferente, no superior al 6%, de manera más preferente, no superior al 5%, de la manera más preferente, no superior al 4%.

**Agente de nucleación opcional y preferente (Z)**

Tal como se ha mencionado anteriormente, el agente de nucleación (Z) está presente, de manera preferente, en la composición de polipropileno de la presente invención y se selecciona, de manera preferente, entre

- agentes de nucleación poliméricos,
- sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio;
- compuestos de sorbitol, por ejemplo, diacetales de sorbitol o xilitol, por ejemplo 1,3:2,4 bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol (N° CAS 135861-56-2, por ejemplo, *Millad* 3988, proveedor *Milliken*);
- agentes de nucleación de base nonitol, por ejemplo, 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-((4-propilfenil)metilen)nonitol (N° CAS 882073-43-0, por ejemplo, *Millad NX8000*, proveedor *Milliken*);
- compuestos de base fósforo, por ejemplo monofenil, bisfenil o tetrafenil fosfatos, por ejemplo, 2,2'-metilen bis-(4,6-

di-terc-butilfenil)fosfato de sodio (N° CAS 85209-91-2, por ejemplo, NA-11, proveedor *Adeka Corporation*) o Hidroxibis(2,4,8,10-tetra-terc-butil-6-hidroxi-12-H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioxafosfocin 6-oxidato)aluminio (N° CAS 151841-65-5, por ejemplo, *ADK STAB NA-21*, proveedor *Adeka Corporation*), o

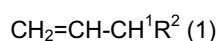
5 - talco,

- o cualquier mezcla de los mismos.

10 De manera más preferente, el agente de nucleación (Z) es diferente de los agentes beta-nucleantes, que son bien conocidos en la técnica.

15 Es preferente que dicho agente de nucleación (Z) sea un agente de nucleación polimérico, de manera preferente, un compuesto de vinilo polimerizado, de manera más preferente, un agente de nucleación polimérico obtenible mediante polimerización de monómeros de vinilcicloalcano o monómeros de vinilalcano.

El agente de nucleación polimérico (Z) es, de manera más preferente, un polímero de un compuesto de vinilo, según la siguiente fórmula



20 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático, de 5 ó 6 miembros, que contiene, opcionalmente, sustituyentes, o representan, de manera independiente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, mediante lo cual, en caso de que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno del grupo -CHR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> no está presente.

25 De manera aún más preferente, el agente de nucleación (Z) se selecciona entre: polímero de vinilcicloalcano, de manera preferente, polímero de vinilciclohexano (VCH), polímero de vinilciclopentano, polímero de 3-metil-1-buteno y polímero de vinil-2-metil ciclohexano. El agente de nucleación (Z) más preferente es un polímero de vinilciclohexano (VCH).

30 Tal como se ha mencionado anteriormente, en una realización preferente, el agente de nucleación (Z) es un agente de nucleación polimérico, de manera más preferente, un polímero de compuesto de vinilo según la fórmula (1), tal como se ha definido anteriormente, de manera incluso más preferente, un polímero de vinilciclohexano (VCH).

35 La cantidad de agente de nucleación (Z) es, de manera preferente, no superior a 10.000 ppm, de manera más preferente, no superior a 6.000 ppm, de manera incluso más preferente, no superior a 5.000 ppm, en base al peso total de la composición de polipropileno multimodal (100% en peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

40 La cantidad del agente de nucleación (Z) es, de manera aún más preferente, no superior a 500 ppm, de preferencia, es de 0,025 a 200 ppm, y de manera más preferente, es de 0,1 a 200 ppm, de manera más preferente, es de 0,3 a 200 ppm, de la manera más preferente, es de 0,3 a 100 ppm, en base al peso total de la composición de polipropileno multimodal (100% en peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

45 En la realización preferente, el agente de nucleación (Z) es un agente de nucleación polimérico, de la manera más preferente, un polímero de compuesto de vinilo según la fórmula (1), tal como se ha definido anteriormente, de manera incluso más preferente, un polímero de vinilciclohexano (VCH), tal como se ha definido anteriormente, y la cantidad de dicho agente de nucleación (Z) no es superior a 500 ppm, de manera más preferente, es de 0,025 a 200 ppm, y de manera más preferente, es de 0,1 a 200 ppm, de manera más preferente, es de 0,3 a 200 ppm, de la manera más preferente, es de 0,3 a 100 ppm, en base al peso total de la composición de polipropileno multimodal (100% en peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

55 El agente de nucleación (Z) se puede introducir en el copolímero de propileno multimodal (U), por ejemplo, durante el procedimiento de polimerización del copolímero de propileno multimodal (U), de manera preferente, durante el procedimiento de polimerización de la composición de copolímero de propileno (X), es decir, durante el procedimiento de polimerización del primer y segundo componentes de propileno (V) y (W) de la misma, y, de manera preferente, durante el procedimiento de polimerización del copolímero de propileno (Y). De manera alternativa, el agente de nucleación (Z) se puede incorporar en el copolímero de propileno multimodal (U) en forma de mezcla madre (MB) junto con, por ejemplo, un polímero portador. Es preferente que el agente de nucleación (Z) se introduzca en el copolímero de propileno multimodal (U) durante el procedimiento de polimerización del copolímero de propileno multimodal (U). El agente de nucleación (Z) se introduce, de la manera más preferente, en el copolímero de propileno multimodal (U) mediante una primera polimerización del compuesto de vinilo definido anteriormente según la fórmula (1), tal como se ha definido anteriormente, de manera incluso más preferente, de vinilciclohexano (VCH), en presencia de un sistema catalizador que comprende un componente de catalizador

sólido, de manera preferente, un componente de catalizador sólido de Ziegler Natta, un cocatalizador y un donador externo opcional, y la mezcla de reacción obtenida del polímero del compuesto de vinilo según la fórmula (1), tal como se ha definido anteriormente, de manera incluso más preferente, del polímero de vinilciclohexano (VCH), y el sistema catalizador se utiliza a continuación para producir el copolímero de propileno multimodal (U).

5 A dicha mezcla de reacción obtenida se hace referencia a continuación en el presente documento, de manera intercambiable, como sistema catalizador modificado.

#### Aditivos adicionales opcionales

10 Además, adicionalmente al agente de nucleación (Z), la composición de propileno de la presente invención puede contener adicionalmente aditivos adecuados para aplicaciones de tuberías, de manera preferente, aditivos convencionales para aplicaciones de tuberías, incluyendo, sin limitarse a éstos, agentes de nucleación adicionales, clarificantes, abrillantadores, captadores de ácidos y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento, cargas inorgánicas y estabilizadores de luz UV. Cada aditivo se puede utilizar, por ejemplo, en cantidades convencionales, siendo la cantidad total de aditivos presente en la composición de propileno, de manera preferente, tal como se define a continuación. Dichos aditivos están, en general, disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook" ("Manual de aditivos plásticos"), quinta edición, 2001 de Hans Zweifel.

20 La cantidad total de aditivos adicionales opcionales se encuentra, de manera preferente, entre el 0,0001 y el 10% en peso, de manera preferente, entre el 0,0001 y el 5,0% en peso, de manera preferente, entre el 0,0001 y el 2,5% en peso, de manera más preferente, entre el 0,0001 y el 1,5% en peso, de manera aún más preferente, entre el 0,0001 y el 1,0% en peso, en base al peso total de la composición de polipropileno (100% en peso). En caso de que se añadan el agente de nucleación (Z) y/o cualquier aditivo o aditivos opcionales en una mezcla madre opcional, entonces el material portador, por ejemplo, polímero portador, del aditivo, se calcula con respecto a la cantidad (total) del aditivo o aditivos, en base al peso total de la composición de polipropileno (100% en peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

25 Es preferente, especialmente, que la composición de polipropileno, según la presente invención, consista en el copolímero de propileno multimodal (U), el agente de nucleación (Z) y aditivos adicionales opcionales, todos como se han definido anteriormente.

#### Catalizador

35 El copolímero de propileno multimodal (U) se puede producir mediante la polimerización en presencia de cualquier sistema catalizador de coordinación convencional, incluyendo Ziegler-Natta, cromo y de sitio único (tal como, un catalizador de metaloceno), de manera preferente, en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta. Dicho sistema catalizador de Ziegler-Natta comprende habitualmente un componente de catalizador sólido, de manera preferente, un componente de metal de transición sólido, y un cocatalizador, y, opcionalmente, un donador externo.

40 El componente de catalizador sólido comprende, de la manera más preferente, un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador interno de electrones. Dichos catalizadores son bien conocidos en la técnica.

Es preferente que el agente de nucleación (Z) se introduzca en el copolímero de propileno multimodal (U) durante el procedimiento de polimerización del copolímero de propileno multimodal (U).

45 De manera más preferente, se polimeriza un compuesto de vinilo de la fórmula (1), tal como se ha definido anterior o posteriormente, de manera preferente, de vinilciclohexano (VCH), en presencia de un sistema catalizador que comprende el componente de catalizador sólido, de manera preferente, un componente de catalizador sólido de Ziegler Natta, para obtener un sistema catalizador modificado que es la mezcla de reacción que comprende el componente de catalizador sólido y el polímero producido del compuesto de vinilo de fórmula (1). En el sistema catalizador modificado obtenido, la proporción en peso (g) del polímero del compuesto de vinilo de la fórmula (1) con respecto al componente de catalizador sólido es, de manera preferente, de hasta 5 (5:1), de manera preferente, de hasta 3 (3:1), de la manera más preferente, es de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El sistema catalizador modificado obtenido se utiliza a continuación para la polimerización del copolímero de propileno multimodal (U) de la presente invención.

55 La preparación general del sistema catalizador modificado de la presente invención y el polipropileno nucleado con un compuesto de vinilo (1) se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP 1 028 984.

60 En cuanto al componente de catalizador sólido de Ziegler Natta utilizado para la modificación, dicho componente de catalizador comprende, de manera preferente, un componente de metal de transición y un haluro de magnesio. Estos compuestos pueden estar soportados sobre un soporte particulado, tal como óxido inorgánico, tal como sílice o alúmina, o, habitualmente, el haluro de magnesio para formar sobre dicho soporte sólido. Algunos ejemplos de dichos componentes de catalizador sólido, se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842.

65 Un catalizador de tipo Ziegler-Natta utilizado habitualmente en la presente invención para la polimerización de

propileno es estereoespecífico, comprendiendo un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento como componentes esenciales, Mg, Ti, Al y Cl. Este tipo de catalizadores comprende habitualmente, además de un componente de metal de transición sólido (tal como Ti), un cocatalizador o cocatalizadores, así como un donador o donadores externos como agente de estereoregulación.

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

10 Los componentes de catalizador sólido para la polimerización del copolímero de propileno multimodal (U) comprenden habitualmente, además del haluro de magnesio y el compuesto de metal de transición, un donador de electrones (donador interno de electrones).

15 Los donadores de electrones adecuados son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, tales como los ftalatos, citraconatos y succinatos. También se pueden utilizar compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Algunos ejemplos de compuestos adecuados se muestran en los documentos WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4347160, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4530912 y US 4560671.

20 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 trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-isobutil aluminio o tri-n-octil aluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquil aluminio, tal como cloruro de dietil aluminio, cloruro de dimetil aluminio y sesquicloruro de etil aluminio. El trietil aluminio es un compuesto de alquil aluminio especialmente preferente. El alquil aluminio se introduce, de  
25 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 1000 mol/mol, tal como de 50 a 600 mol/mol.

30 Además, dichos componentes de catalizador sólido se utilizan, de manera preferente, en combinación con donadores externos de electrones conocidos, incluyendo, sin limitarse a éstos, éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos, por ejemplo, compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR<sub>2</sub>, que tienen silicio como átomo central, y R es un grupo alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono; y cocatalizadores conocidos, que comprenden, de manera preferente, un compuesto de alquil aluminio, tal como se conoce en la técnica, para producir el copolímero de propileno multimodal (U). Entre los  
35 donadores externos especialmente preferentes se incluyen alcoxisilanos que llevan sustituyentes alquilo, tales como metilciclohexildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano.

40 Cuando el agente de nucleación (Z) se introduce en el copolímero de propileno multimodal (U) durante el procedimiento de polimerización del copolímero de propileno multimodal (U), la cantidad de agente de nucleación (Z) presente en el copolímero de propileno multimodal (U) es, de manera preferente, no superior a 500 ppm, de manera más preferente, es de 0,025 a 200 ppm, de manera aún más preferente, es de 1 a 100 ppm, y de la manera más preferente, es de 5 a 100 ppm, en base al peso total de la composición de propileno (100% en peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

#### 45 **Procedimiento general**

La composición de polipropileno multimodal (U) de la presente invención se produce, de manera preferente, en un procedimiento continuo de múltiples etapas de manera convencional. Debe entenderse que tan pronto como los  
50 presentes inventores han descubierto el equilibrio ventajoso de propiedades que da lugar a la composición de polipropileno multimodal (U), para la producción a escala industrial se encuentra dentro de las capacidades de un experto en la materia ajustar los parámetros y controles del procedimiento para obtener las propiedades de la composición de polipropileno multimodal (U). El procedimiento comprende, de manera preferente, como mínimo, tres etapas de polimerización.

55 Debe entenderse que el procedimiento puede contener etapas adicionales de polimerización, de manera preferente, incluidas en la primera etapa de polimerización. Puede contener etapas adicionales de polimerización, tales como una etapa de prepolymerización. Además, cualquiera de las tres etapas de polimerización puede comprender dos o más de subetapas de polimerización para dar lugar a la mezcla de reacción del polímero de esa etapa. En la realización más preferente, el procedimiento consiste en tres etapas de polimerización que comprenden cada una  
60 una única etapa de polimerización, mientras que la primera etapa de polimerización puede incluir adicionalmente una etapa de prepolymerización.

Por consiguiente, la presente invención da a conocer adicionalmente un procedimiento de múltiples etapas para producir la composición de polipropileno multimodal, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones,  
65 en el que el propileno y, como mínimo, un comonomero seleccionado entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono se polimerizan en presencia de

(I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador interno de electrones; y

5 (II) un cocatalizador que comprende un alquil aluminio y, opcionalmente, un donador externo de electrones; y

(III) un agente de nucleación (Z) opcional, de manera preferente, en presencia de un agente de nucleación (Z) tal como se ha definido anterior o posteriormente;

10 comprendiendo el procedimiento de múltiples etapas las etapas de

(A) polimerizar de manera continua propileno, opcionalmente, un comonómero seleccionado del grupo de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, dicho comonómero, en la primera etapa de polimerización a una temperatura de 60 a 100°C y una presión de 40 a 65 bar para producir un primer polímero de propileno (V), en el que el primer polímero de propileno (V) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C; norma ISO 1133) de 0,3 a 5,0 g/10 min;

15 (B) extraer de la primera etapa de polimerización una corriente que comprende el primer polímero de propileno (V) y transferir dicha corriente a una segunda etapa de polimerización;

(C) polimerizar propileno en presencia de dicho primer polímero de propileno (V) en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 19 a 25 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, como mínimo, un comonómero, para producir una composición de copolímero (X) de dicho primer polímero de propileno (V) y un segundo polímero de propileno (W); siempre que, como mínimo, uno de dichos primer y segundo polímeros (V) y (W) sea un copolímero aleatorio de propileno;

25 comprendiendo dicha composición de copolímero (X) del 30 al 60% en peso de dicho primer polímero de propileno (V) y del 40 al 70% en peso de dicho segundo polímero de propileno (W) con respecto a la composición de copolímero (X), en la que la composición de copolímero (X) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min que es inferior al MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero (V);

(D) extraer una corriente que comprende la composición de copolímero (X) de la segunda etapa de polimerización y transferir dicha corriente a una tercera etapa de polimerización;

35 (E) polimerizar propileno y, como mínimo, un comonómero en presencia de la composición de copolímero (X) en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 10 a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, como mínimo, un comonómero, para producir el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero (X) y un componente adicional de copolímero de propileno (Y), en el que el copolímero de propileno multimodal (U) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,00 g/10 min;

40 en el que el copolímero de propileno multimodal (U) comprende del 75 al 98% en peso, de manera preferente, del 85 al 95% en peso de dicha composición de copolímero (X) y del 2 al 25% en peso, de manera preferente, del 5 al 15% en peso de dicho copolímero de propileno (Y); y

45 en el que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y) es del 9,0 al 40% molar;

(F) extraer de manera continua una corriente que comprende el copolímero de propileno multimodal (U) de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar el copolímero de propileno multimodal (U) con aditivos; y

50 (G) extruir el copolímero de propileno multimodal (U) en gránulos.

55 Como mínimo, el segundo polímero de propileno (W) es, de manera preferente, un copolímero aleatorio de propileno.

En el procedimiento de múltiples etapas preferente de la presente invención, se polimerizan propileno y, como mínimo, un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en presencia de

60 (I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador interno de electrones; y

(II) un cocatalizador que comprende un alquil aluminio y, opcionalmente, un donador externo de electrones; y

65 (III) un agente de nucleación (Z) opcional, de manera preferente, en presencia de un agente de nucleación (Z) tal como se ha definido anterior o posteriormente;

comprendiendo el procedimiento de múltiples etapas las etapas de

- 5 (A) polimerizar de manera continua propileno, un comonomero seleccionado del grupo de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y dicho comonomero en la primera etapa de polimerización a una temperatura de 60 a 100°C y una presión de 40 a 65 bar para producir un primer polímero de propileno (V), en el que el primer copolímero aleatorio de propileno (V) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C; norma ISO 1133) de 0,3 a 5,0 g/10 min;
- 10 (B) extraer de la primera etapa de polimerización una corriente que comprende el primer copolímero aleatorio de propileno (V) y transferir dicha corriente a una segunda etapa de polimerización;
- 15 (C) polimerizar propileno en presencia de dicho primer copolímero aleatorio de propileno (V) en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 19 a 25 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, como mínimo, un comonomero, para producir una composición de copolímero (X) de dicho primer copolímero aleatorio de propileno (V) y un segundo copolímero aleatorio de propileno (W);  
comprendiendo dicha composición de copolímero (X)
- 20 del 30 al 60% en peso de dicho primer copolímero aleatorio de propileno (V) y del 40 al 70% en peso de dicho segundo copolímero aleatorio de propileno (W) con respecto a la composición de copolímero (X), en la que la composición de copolímero (X) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min que es inferior al MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero (V);
- 25 (D) extraer una corriente que comprende la composición de copolímero (X) de la segunda etapa de polimerización y transferir dicha corriente a una tercera etapa de polimerización;
- (E) polimerizar propileno y, como mínimo, un comonomero en presencia de la composición de copolímero (X) en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 10 a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, como mínimo, un comonomero, para producir el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero (X) y un componente adicional de copolímero de propileno (Y), en el que el copolímero de propileno multimodal (U) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,00 g/10 min;
- 30 en el que el copolímero de propileno multimodal (U) comprende del 75 al 98% en peso, de manera preferente, del 85 al 95% en peso de dicha composición de copolímero (X) y del 2 al 25% en peso, de manera preferente, del 5 al 15% en peso de dicho copolímero de propileno (Y); y  
en el que el contenido de comonomero del copolímero de propileno (Y) es del 9,0 al 40% molar;
- 35 (F) extraer de manera continua una corriente que comprende el copolímero de propileno multimodal (U) de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar el copolímero de propileno multimodal (U) con aditivos; y
- 40 (G) extruir el copolímero de propileno multimodal (U) en gránulos.

- 45 Es más preferente que el procedimiento de múltiples etapas, según la presente invención, comprenda la siguiente etapa de procedimiento que precede a la etapa (A):

- 50 (AA) polimerizar un compuesto de vinilo de la fórmula (1), tal como se ha definido anterior o posteriormente, de manera preferente, vinilciclohexano (VCH) en presencia de un sistema catalizador que comprende el componente de catalizador sólido (I) para obtener un sistema catalizador modificado que es la mezcla de reacción que comprende el componente de catalizador sólido (I) y el polímero producido del compuesto de vinilo de fórmula (1), de manera preferente, y en el que, la proporción en peso (g) del polímero del compuesto de vinilo de la fórmula (1) con respecto al componente de catalizador sólido (I) es de hasta 5 (5:1), de manera preferente, hasta 3 (3:1), de la manera más preferente, es de 0,5 (1:2) a 2 (2:1), y el sistema catalizador modificado obtenido se introduce en la etapa de polimerización (A) del procedimiento de múltiples etapas para la producción del copolímero de propileno multimodal (U).
- 55

60 El procedimiento de múltiples etapas de la presente invención se describe con mayor detalle a continuación con referencia a la producción del primer copolímero aleatorio de propileno (V) y el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) preferentes, sin embargo, sin limitarse a éstos. Por consiguiente, la siguiente descripción proporciona los principios generales del procedimiento de la presente invención y se puede adaptar a la preparación del homopolímero de propileno opcional como uno del primer y segundo polímeros de propileno (V) y (W):

65 *a) Etapa de prepolimerización*

En una realización preferente, la etapa de prepolimerización se lleva a cabo de una 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, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma. De manera preferente, la etapa de prepolimerización se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado o 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 lo suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De este modo, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo, de 30 a 70 bar. Las condiciones de reacción son bien conocidas en la técnica, tal como se ha descrito, entre otros, en el documento GB 1580635. También es posible introducir comonómeros en la etapa de prepolimerización. Algunos 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. La cantidad de polímero producido en la etapa de prepolimerización no supera el 5% en peso de la cantidad del polímero total, de manera preferente, no supera el 3% en peso de la cantidad del polímero total y, en particular, no supera el 2% en peso o incluso el 1% en peso de la cantidad del polímero total producido en todas las etapas de polimerización.

*b) Primera etapa de polimerización*

En la primera etapa de polimerización se produce el primer copolímero aleatorio de propileno (V). Esto se realiza mediante la introducción de un catalizador de polimerización, de manera preferente, a través de la etapa de prepolimerización tal como se ha descrito anteriormente, en la primera etapa de polimerización junto con la mezcla de monómeros que contiene propileno y, opcionalmente, un comonómero seleccionado entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono.

El contenido del comonómero, si está presente, está controlado para obtener un contenido de comonómero deseado en el primer copolímero aleatorio de propileno (V). De manera preferente, el primer copolímero aleatorio de propileno (V) contiene del 0,1 al 6,0% molar de unidades derivadas del comonómero y del 94 al 99,9% molar de unidades de propileno.

El primer copolímero aleatorio de propileno (V) tiene, de manera preferente, un MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 5,0 g/10 min.

Tal como se indica por el contenido de comonómero, el primer copolímero aleatorio de propileno (V) es semicristalino y no amorfo (es decir, no está presente la fase elastomérica). La fracción de polímero soluble en xileno en frío a 25°C en el primer copolímero aleatorio de propileno (V) es del 1,0 al 20,0% en peso.

La polimerización en la primera etapa de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en suspensión en un reactor de bucle. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado en las partículas, se suspenden en un hidrocarburo líquido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de los reactivos del líquido a las partículas. En reactores de bucle, la suspensión se hace circular con una velocidad elevada a lo largo de un tubo cerrado mediante la utilización de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son bien conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US 4582816, US 3405109, US 3324093, EP 479186 y US 5391654. La polimerización en suspensión es, de manera preferente, una polimerización denominada en masa. Por "polimerización en masa" se entiende un procedimiento en el que la polimerización se lleva a cabo en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, tal como es conocido para un experto en la materia, los monómeros utilizados en la producción comercial no son nunca puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta un 5% de peso de propano como impureza. A medida que el propileno se consume en la reacción y también se recicla del efluente de reacción de nuevo a la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse y, de este modo, el medio de reacción puede comprender hasta un 40% en peso de otros compuestos que no son monómero. Debe entenderse, sin embargo, que dicho procedimiento de polimerización se encuentra aún dentro del significado de "polimerización en masa", tal como se ha definido anteriormente.

La temperatura de la polimerización en suspensión es habitualmente de 60 a 100°C, de manera preferente, de 60 a 75°C y, en particular, de 65 a 72°C. La presión es de 10 a 100 bar, de manera preferente, de 25 a 80 bar y, de la manera más preferente, de 40 a 65 bar. La presión se selecciona normalmente para que sea más elevada que la presión de vapor de la mezcla de reacción líquida a la temperatura de trabajo seleccionada. El hidrógeno se introduce normalmente en el reactor para controlar el peso molecular, o el MFR<sub>2</sub>, del primer polímero. Habitualmente, se introduce hidrógeno para mantener una proporción molar constante de hidrógeno con respecto a propileno en el reactor. Se ha descubierto para ciertos catalizadores que cuando la proporción de hidrógeno con respecto a propileno se encuentra en el intervalo de 0,1 a 4,0 mol/kmol (o, mol/1000 mol), de manera preferente, de 0,3 a 3,0 mol/kmol y, de la manera más preferente, de 0,4 a 2,5 mol/kmol, el MFR<sub>2</sub> del primer polímero se encuentra dentro de los límites preferentes necesarios para la presente invención.

El comonómero se introduce para alcanzar el contenido deseado de unidades de comonómero en el polímero. La cantidad real del comonómero se encuentra, de manera preferente, dentro del intervalo de 1,0 a 30,0 mol/kmol, de manera preferente, de 3,0 a 10,0 mol/kmol y, de la manera más preferente, de 5,0 a 8,5 mol/kmol. La suspensión se

5 puede extraer del reactor de manera continua o intermitente. Una manera preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación, en las que se permite el aumento de la concentración de sólidos de la suspensión antes de la extracción de un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de patas de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos US 3374211, US 3242150 y EP 1310295. La extracción continua se da a conocer, entre otros, en los documentos EP 891990, EP 1415999, EP 1591460 y EP 1860125. La extracción continua se puede combinar con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se da a conocer en los documentos EP 1860125 y EP 1591460.

10 En la primera etapa de polimerización también se introducen otros componentes tal como se conoce en la técnica. Los aditivos del procedimiento, tales como un agente antiestático, se pueden introducir en el reactor para facilitar un funcionamiento estable del procedimiento.

15 Según una realización preferente de la presente invención, la suspensión se lleva a cabo directamente en una segunda etapa de polimerización posterior. Por "directamente" se entiende que la suspensión se introduce desde la primera a la segunda etapa de polimerización sin una etapa rápida ("flash") entre ambas etapas de polimerización para la extracción, como mínimo, de una parte de la mezcla de reacción del polímero. Este tipo de alimentación directa se da a conocer en los documentos EP 887379, EP 887380, EP 887381 y EP 991684. De este modo, no hay etapa de separación entre las etapas. Sin embargo, se encuentra del alcance de la presente invención, tomar muestras pequeñas o corrientes de muestra del polímero o de la fase líquida o de ambos para el análisis del polímero y/o la composición de la mezcla de reacción.

*Segunda etapa de polimerización*

25 En la segunda etapa de polimerización se forma la composición de copolímero de propileno (X) que comprende el primer copolímero aleatorio de propileno (V) y el segundo copolímero aleatorio de propileno (W). Esto se realiza mediante la introducción de las partículas del primer copolímero aleatorio de propileno (V), que contiene el catalizador activo disperso en las mismas, junto con propileno adicional y, opcionalmente, comonómero, en la segunda etapa de polimerización. Se introduce hidrógeno para controlar el peso molecular. Esto hace que se forme el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) sobre las partículas que contienen el primer copolímero aleatorio de propileno (V).

35 El MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) es de 0,05 a 1,0 g/10 min. Además, el MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) es inferior al MFR<sub>2</sub> del primer copolímero aleatorio de propileno (V). De manera preferente, la proporción del MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) con respecto al MFR<sub>2</sub> del primer copolímero aleatorio de propileno (V), MFR<sub>2,x</sub>/MFR<sub>2,v</sub> tiene un valor de 0,20 a 0,80. Tal como es bien conocido en la técnica, el MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) producido en la segunda etapa de polimerización no se puede medir directamente porque el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) no se puede aislar de la composición de copolímero de propileno (X). Sin embargo, conociendo las fracciones en peso del polímero y los índices de fluidez del primer copolímero aleatorio de propileno (V) y la composición de copolímero de propileno (X), es posible calcular el MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W). Esto se realiza mediante la utilización de la ecuación 2:

$$45 \quad MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0.0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0.0965})^{-\frac{1}{0.0965}} \quad (2)$$

En la que w es la fracción en peso del componente en la mezcla, MI es el MFR<sub>2</sub> y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Al calcular el MFR<sub>2</sub> del segundo copolímero aleatorio de propileno (W), se puede encontrar que se encuentra dentro del intervalo de 0,04 a 0,60 g/10 min.

50 El comonómero se selecciona entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. El comonómero utilizado en la segunda etapa de polimerización puede ser el mismo o diferente del comonómero utilizado en la primera etapa de polimerización. De manera preferente, se utiliza el mismo comonómero en la primera y la segunda etapas de polimerización. El contenido del comonómero en la segunda etapa de polimerización se controla para obtener el contenido de comonómero deseado de la composición de copolímero de propileno (X). Habitualmente, la composición de copolímero de propileno (X) contiene del 2,0 al 12,0% molar de unidades derivadas del comonómero y del 88,0 al 98,0% molar de unidades de propileno. Además, el contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X) es superior al contenido de comonómero del primer copolímero aleatorio de propileno (V). De manera preferente, la proporción del contenido de comonómero del primer copolímero aleatorio de propileno (V) con respecto al contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X) (ambos expresados en % molar), C<sub>v</sub>/C<sub>x</sub>, es de 0,50 a 0,98.

60 El contenido de comonómero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) no puede medirse directamente. Sin embargo, mediante la utilización de la regla de mezcla estándar, se puede calcular a partir del contenido de comonómero de la composición de copolímero de propileno (X) y del primer copolímero aleatorio de propileno (V).

$$65 \quad C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (3)$$

5 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 global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

10 Por tanto, se puede observar que el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) contiene del 3,0 al 12,0% molar de unidades derivadas del comonómero y del 88,0 al 97,0% 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 en un copolímero binario se puede convertir en el contenido de comonómero en una base molar mediante la utilización de la siguiente ecuación 4:

$$15 \quad c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (4)$$

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). Tal como se indica por el contenido de comonómero, el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es semicristalino y no amorfo (es decir, no está presente la fase elastomérica).

20 La fracción de polímero soluble en xileno a 25°C en la composición de copolímero de propileno (X) es del 3,0 al 20,0% en peso.

25 El contenido del polímero soluble en xileno en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) no puede medirse directamente. Sin embargo, la cantidad se puede estimar mediante la utilización de la regla de mezcla estándar:

$$30 \quad XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (5)$$

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 global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente. Se puede observar que el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) tiene habitualmente un contenido de polímero soluble en xileno no superior al 20% en peso, de manera preferente, no superior al 15% en peso. Habitualmente, la fracción de polímero soluble en xileno en el segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es, como mínimo, del 1% en peso, de manera preferente, como mínimo, del 5% en peso. La composición de copolímero de propileno (X) comprende del 30 al 60% en peso del primer copolímero aleatorio de propileno (V) y del 40 al 70% en peso del segundo copolímero aleatorio de propileno (W). La composición de copolímero de propileno (X) es semicristalina y no amorfa (es decir, no está presente la fase elastomérica).

45 La segunda etapa de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. A menudo es necesario introducir hidrógeno adicional en la segunda etapa de polimerización para controlar el MFR de la composición de copolímero de propileno. De manera adecuada, se controla la alimentación de hidrógeno 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 mediante el mantenimiento de la proporción dentro del intervalo de 0,1 a 4 mol/kmol. A pesar de que la proporción real de comonómero con respecto a monómero depende del tipo de comonómero y del tipo de catalizador utilizados en el procedimiento, la alimentación de la composición del monómero y del comonómero se ajusta de manera adecuada de manera que el gas de fluidización tiene, de manera preferente, una proporción de comonómero con respecto a propileno de aproximadamente 10 a 100 mol/kmol (o, mol/1000 mol), de manera preferente, de 15 a 70 mol/kmol y, de la manera más preferente, de 25 a 40 mol/kmol. Se ha observado que dichas proporciones proporcionan buenos resultados para algunos catalizadores.

55 En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, las olefinas se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve de manera 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 fluidificación y en un nivel superior en el reactor de fase gaseosa. El lecho de polímero se fluidiza con ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, posibles comonómero o comonómeros finales, posibles controladores del crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y posible gas inerte. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurar que el flujo de gas se distribuye uniformemente por el área de superficie en sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor del flujo tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, en los documentos US 4933149 y EP 684871. Habitualmente, se añaden de manera continua uno o más de los componentes mencionados anteriormente

en el gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otras razones, por la reacción o la extracción del producto.

Desde la cámara de entrada, se hace pasar el flujo de gas en movimiento ascendente a través de una rejilla de fluidización hacia el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas que arrastra a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO 2005/087361. Se describen otros tipos de redes de fluidización, entre otros, en los documentos US 4578879, EP 600414 y EP 721798. En Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds ("El diseño de distribuidores de lechos de gas fluidizado"), Powder Technology, volumen 42, 1985, se proporciona una visión general. El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, 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 se arrastraría con el gas de fluidización. La porosidad del lecho es habitualmente menor que 0,8, de manera preferente, menor que 0,75 y, de manera más preferente, menor que 0,7. En general, la porosidad del lecho es, como mínimo, de 0,6. En Geldart: Gas Fluidization Technology ("Tecnología del gas de fluidización"), 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 de la página 183), entre otros, se proporciona una visión general. Cuando el gas de fluidización entra en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas se calienta mediante el calor de reacción. El gas de fluidización no reaccionado se extrae de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar el calentamiento del lecho debido a la reacción. Es posible enfriar el gas hasta una temperatura a la que una parte del mismo se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción se evaporan. Por lo tanto, el calor de vaporización contribuye a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se dan a conocer variaciones de la misma, entre otros, en los documentos WO 2007/025640, US 4543399, EP 699213 y WO 94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclado, tal como se da a conocer en el documento EP 696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que están, como mínimo, parcialmente condensados en el refrigerante. A continuación, el gas se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos recién preparados en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la extracción de producto. En general, es conocido analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición real se determina mediante 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 otros, en el documento WO 00/29452. La extracción intermitente se da a conocer, entre otros, en los documentos US 4621952, EP 188125, EP 250169 y EP 579426. La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de separación. En dicha zona, el diámetro del reactor está incrementado 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, es decir, el nivel superior, se puede observar mediante diferentes técnicas conocidas en el sector. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho se puede registrar sobre toda la longitud del reactor y el nivel del lecho se puede calcular en base a los valores de diferencia de presión. Dicho cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible utilizar sensores de ultrasonidos o sensores radioactivos. Con estos procedimientos se pueden obtener niveles instantáneos, los cuales, naturalmente, se pueden, a continuación, promediar en el tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

Si es necesario, también se pueden introducir un agente o agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa. Los agentes antiestáticos y procedimientos para su utilización adecuados se dan a conocer, entre otros, en los documentos US 5026795, US 4803251, US 4532311, US 4855370 y EP 560035. Habitualmente, son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla en el lecho fluidizado. Un ejemplo de un diseño de agitador adecuado se da a conocer en el documento EP 707513.

El reactor de polimerización de lecho fluidizado funciona a una temperatura en el intervalo de 60 a 100°C, de manera preferente, de 65 a 90°C, y de la manera más preferente, de 75 a 85°C. La presión es, de manera adecuada, de 10 a 100 bar, de manera preferente, de 15 a 30 bar y, de la manera más preferente, de 19 a 25 bar.

### *c) Tercera etapa de polimerización*

En la tercera etapa de polimerización se forma el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero de propileno (X) y un copolímero de propileno (Y). Esto se lleva a cabo mediante la

introducción de las partículas de la composición de copolímero de propileno (X), que contiene el catalizador activo disperso en las mismas, junto con propileno adicional y un comonómero, en la tercera etapa de polimerización. Se puede introducir hidrógeno para controlar el peso molecular. Esto hace que se forme el copolímero de propileno (Y) sobre las partículas que contienen la composición de copolímero de propileno (X).

El MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno multimodal (U) es de 0,05 a 1,00 g/10 min. El MFR del copolímero de propileno multimodal (U) es inferior al MFR de la composición de copolímero de propileno (X). De manera preferente, la proporción del MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno multimodal (U) con respecto al MFR<sub>2</sub> de la composición de copolímero de propileno (X) es, como máximo, de 0,95. Habitualmente, la proporción no es inferior a 0,4.

Tal como se ha explicado anteriormente para la composición de copolímero de propileno (X), el MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) no se puede medir porque el copolímero de propileno (Y) no se puede aislar del copolímero de propileno multimodal (U). Sin embargo, el MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) se puede calcular utilizando la ecuación 2 anterior. En este caso, el componente 1 es la composición de copolímero de propileno (X), el componente 2 es el copolímero de propileno (Y) y la mezcla final es el copolímero de propileno multimodal (U). Por lo tanto, se puede observar que el MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y) es de 0,0001 a 0,1 g/10 min. Por consiguiente, el contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y) se puede calcular utilizando la ecuación 3.

La alimentación de hidrógeno se ajusta para conseguir un índice de fluidez (o peso molecular) deseado del polímero. De manera adecuada, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener constante la proporción de hidrógeno con respecto a propileno en la mezcla de reacción. La proporción real depende del catalizador, así como del tipo de polimerización. Se han obtenido buenos resultados en la polimerización en fase gaseosa mediante el mantenimiento de la proporción dentro del intervalo de 0,1 a 3,0 mol/kmol, de manera preferente, de 0,2 a 2,0 mol/kmol y, de la manera más preferente, de 0,3 a 1,5 mol/kmol.

El comonómero se selecciona entre etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. El comonómero utilizado en la tercera etapa de polimerización puede ser el mismo o diferente del comonómero utilizado en las etapas de polimerización precedentes. De manera preferente, se utiliza el mismo comonómero en todas las etapas de polimerización. De manera muy adecuada, se utiliza etileno como comonómero. El contenido del comonómero en la tercera etapa de polimerización se controla para obtener el contenido de comonómero deseado del copolímero de propileno multimodal (U). Habitualmente, el copolímero de propileno multimodal (U) contiene del 3,5 al 12,0% molar de unidades derivadas del comonómero y del 88,0 al 96,5% molar de unidades de propileno. El contenido de unidades de comonómero en el copolímero de propileno multimodal (U) es superior al contenido de unidades de comonómero en la composición de copolímero de propileno (X). De manera preferente, la proporción del contenido de unidades de comonómero en la composición de copolímero de propileno (X) con respecto al contenido de unidades de comonómero en el copolímero de propileno multimodal (U),  $C_X/C_U$ , en la que tanto  $C_X$  como  $C_U$  se expresan en % molar, es de 0,50 a 0,96.

Tal como se ha descrito anteriormente para la composición de copolímero de propileno (X), el contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y) no se puede medir directamente. En cambio, se puede calcular utilizando la ecuación 3 anterior. En este caso, el componente 1 es la composición de copolímero de propileno (X), el componente 2 es el polímero de propileno (Y) y la mezcla final es el copolímero de propileno multimodal (U). El contenido de las unidades de comonómero en el copolímero de propileno (Y) es del 9 al 40,0% molar y un contenido de unidades de propileno del 60,0 al 91,0% molar. La proporción molar de comonómero con respecto a propileno es, de manera preferente, de 50 a 500 mol/kmol, de manera preferente, de 100 a 350 mol/kmol y, de la manera más preferente, de 150 a 300 mol/kmol. El copolímero de propileno multimodal (U) comprende del 75 al 98% en peso de la composición de copolímero de propileno (X), y del 2 al 25% en peso del copolímero de propileno (Y). La tercera etapa de polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, tal como se ha descrito anteriormente.

La tercera etapa se desarrolla a una temperatura en el intervalo de 60 a 100°C, de manera preferente, de 65 a 90°C y, de la manera más preferente, de 75 a 85°C. La presión es, de manera adecuada, de 10 a 100 bar, de manera preferente, de 15 a 30 bar y, de la manera más preferente, de 19 a 25 bar.

#### *Extrusión:*

Cuando el polímero se ha extraído de la última etapa de polimerización, se somete, de manera preferente, a etapas de procedimiento para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procedimientos son bien conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de la presión, etapas de purga, etapas de extracción por arrastre, etapas de extracción, y así sucesivamente. También son posibles combinaciones de diferentes etapas. Después de la eliminación de los hidrocarburos residuales, la segunda composición de copolímero de propileno se mezcla, de manera preferente, con aditivos, tal como es bien conocido en la técnica. Entre dichos aditivos se incluyen antioxidantes, estabilizadores del procedimiento, neutralizadores, agentes lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos, y así sucesivamente. A continuación, se extruyen las partículas de polímero en gránulos, tal como se conoce en la técnica. De manera preferente, se utiliza un extrusor de doble husillo corrotativo para la etapa de

extrusión. Dichos extrusores son fabricados, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfleiderer) y Japan Steel Works.

*Artículo de la invención:*

5 Además, la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición de polipropileno multimodal según la presente invención.

10 En una realización preferente, el artículo se selecciona entre un artículo extruido, de manera preferente, una aplicación de tubería, o una aplicación de artículo moldeado, de manera preferente, un artículo moldeado por inyección o moldeado por soplado, de manera más preferente, un accesorio para aplicaciones de tuberías, que comprende la composición de polipropileno multimodal de la presente invención. La tubería y el accesorio producidos a partir de la composición de polipropileno, según la presente invención, presentan, de manera preferente, buenas propiedades mecánicas, tal como se ha descrito anteriormente y se muestra a continuación en la parte experimental. De este modo, la tubería, según la presente invención, se califica, de manera preferente, como una tubería de presión.

15 La tubería de la presente invención puede ser una tubería con monocapa, en la que la capa de la tubería comprende, de manera preferente, consiste en, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención, o

20 - una tubería con múltiples capas, en la que, como mínimo, una capa comprende, de manera preferente, consiste en, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención.

25 La tubería preferente de la presente invención tiene, como mínimo, una capa que comprende, de manera preferente, que consiste en, la composición de polipropileno multimodal de la presente invención. La tubería preferente es una tubería de presión, de manera más preferente, una tubería de presión para aplicaciones de agua caliente y agua fría.

30 El accesorio de la presente invención consiste, de manera preferente, en la composición de polipropileno multimodal de la presente invención.

*Fabricación de la tubería de la invención:*

35 Las tuberías se pueden fabricar a partir de la composición de polipropileno multimodal, según la presente invención, según los procedimientos conocidos en la técnica. De este modo, según un procedimiento preferente, la composición de polipropileno multimodal se extruye a través de una boquilla anular hasta un diámetro interno deseado, después de lo cual se enfría la composición de polipropileno multimodal.

40 El extrusor de tuberías funciona, de manera preferente, a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, debe evitarse la excesiva acumulación de calor. Son preferentes extrusores que tienen una proporción elevada de longitud con respecto a diámetro L/D de más de 15, de manera preferente, como mínimo, 20 y, en particular, como mínimo, 25. Los extrusores modernos habitualmente tienen una proporción L/D de aproximadamente 30 a 35.

45 La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla anular, la cual puede estar dispuesta en una configuración de alimentación por el extremo o lateral. Las boquillas de alimentación lateral a menudo están montadas con sus ejes paralelos al del extrusor, lo que requiere un giro en ángulo recto en la conexión al extrusor. La ventaja de las boquillas de alimentación lateral es que el mandril se puede extender a través de la boquilla y esto permite, por ejemplo, un fácil acceso para las tuberías de enfriamiento de agua al mandril.

50 Después de que la masa fundida de plástico sale de la boquilla, se calibra al diámetro correcto. En un procedimiento, el material extruido se dirige a un tubo de metal (manga de calibración). El interior del material extruido se presuriza de manera que se presiona el plástico contra la pared del tubo.

55 Según otro procedimiento, el material extruido que sale de la boquilla se dirige a un tubo que tiene una sección perforada en el centro. Se aspira un ligero vacío a través de la perforación para mantener la tubería contra las paredes de la cámara de dimensionamiento.

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

60 *Fabricación de accesorios de la invención:*

65 Los accesorios de la presente invención se pueden fabricar a partir de la composición de polipropileno multimodal, según la presente invención, utilizando los procedimientos y equipos conocidos en la técnica. De este modo, según un procedimiento preferente, la composición de polipropileno multimodal se moldea, de manera preferente, se moldea por inyección o por soplado, de manera más preferente, se moldea por inyección, de una manera convencional utilizando un equipo de moldeo convencional, a la forma de un accesorio para una tubería.

**Procedimientos de determinación**

a) *Índice de fluidez*

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR<sub>2</sub> del polipropileno es a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

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

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0.0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0.0965})^{\frac{1}{0.0965}} \quad (\text{ecuación 1})$$

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

b) *Densidad*

La densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183-1:2004, Procedimiento A, en muestras moldeadas por compresión preparadas según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se indican en kg/m<sup>3</sup>.

c) *Contenido de comonomero*

El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada a través de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa de <sup>13</sup>C de una manera bien conocida en la técnica. Se presionan películas delgadas hasta un grosor de entre 100 y 500 micrómetros y se registran los espectros en modo de transmisión.

De manera específica, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina utilizando el área del pico corregido en la línea de base de las bandas cuantitativas que se encuentran a 720-722 y 730-733 cm<sup>-1</sup>. De manera específica, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polipropileno se determina utilizando el área del pico corregido en la línea de base de las bandas cuantitativas que se encuentran a 1377-1379 cm<sup>-1</sup>. Los resultados cuantitativos se obtienen en base a la referencia al grosor de la película.

En el presente documento, se supone que el contenido de comonomero 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 comonomero 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 global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

Tal como es bien conocido por el experto en la materia, el contenido de comonomero en una base en peso en un copolímero binario se puede convertir en el contenido de comonomero en una base molar mediante la utilización de 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<sub>m</sub> es la fracción molar de unidades de comonomero en el copolímero, c<sub>w</sub> es la fracción en peso de unidades de comonomero en el copolímero, MW<sub>c</sub> es el peso molecular del comonomero (tal como etileno) y MW<sub>m</sub> es el peso molecular del monómero principal (es decir, propileno).

d) *Fracción de solubles en xileno en frío*

El contenido de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS, % en peso) se determinó a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 1 de julio de 2005.

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

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

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 global, el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

e) *Módulo de flexión*

El módulo de flexión se determinó según la norma ISO 178. Se prepararon muestras de ensayo que tenían una dimensión de 80 x 10 x 4,0 mm<sup>3</sup> (longitud x anchura x grosor) mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2. La longitud del tramo entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de ensayo fue 2 mm/min y la fuerza fue de 100 N.

f) *Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia, deformación en el punto de fluencia*

El esfuerzo de tracción en el punto de fluencia y la deformación en el punto de fluencia se determinaron según las normas ISO 527-1:1996 e ISO 527-2:1996 sobre una muestra de ensayo de una muestra moldeada de tipo 1A según la norma ISO 527-2:1996, realizando el moldeo por inyección según la norma ISO 1873-2:2007.

g) *Resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca*

La resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca (Charpy NIS) se determinó según la norma ISO 179-1:2000 sobre muestras con muescas de 80 x 10 x 4 mm, cortadas a partir de muestras de ensayo según la norma ISO 527-2:1996 Tipo 1A. Se utilizaron muestras para impacto según la norma ISO 179-1/1eA:2000. La temperatura de ensayo es de 23 ± 2°C para Charpy NIS a 23°C y de 0 ± 2°C para Charpy NIS a 0°C. El moldeo por inyección se llevó a cabo según la norma ISO 1873-2:2007.

h) *Temperatura de cristalización, temperatura de fusión*

La temperatura de cristalización T<sub>c</sub> y la temperatura de fusión T<sub>m</sub> se midieron con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 3 ± 0,5 mg según la norma ISO 11357-3:1999. Se obtuvo una temperatura de cristalización durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C.

Se tomaron las temperaturas de cristalización como los picos de las exotermas de dichos picos.

Se tomaron las temperaturas de fusión como los picos de las endotermas.

i) *Distribución de pesos moleculares MWD, Mw, Mn y Mz*

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn, en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un procedimiento basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector del índice de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol 200 mg/ml) como disolvente a 145°C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas una agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento GPC.

En el caso del PP las constantes son: K: 19 x10<sup>-3</sup> ml/g y a: 0,725 para PP.

j) *Parámetros reológicos, índice de polidispersidad*

La caracterización de la masa fundida de los polímeros mediante mediciones de cizalladura dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional controlado por la tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo sobre placas moldeadas por compresión, utilizando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo una tensión en el régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizalladura oscilatoria se realizaron a 190°C aplicando un intervalo de



frecuencias entre 0,01 y 600 rad/s y estableciendo un espacio de 1,3 mm.

En un experimento de cizalladura dinámica, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación por cizalladura o tensión por cizalladura que varía de forma sinusoidal (modo controlado por la deformación y la tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que se puede expresar mediante

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (6)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de la tensión sinusoidal resultante se puede indicar mediante

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

en la que  $\sigma_0$  y  $\gamma_0$  son las amplitudes de la tensión y la deformación, respectivamente;  $\omega$  es la frecuencia angular;  $\delta$  es el cambio de fase (ángulo perdido entre la deformación aplicada y la respuesta a la tensión);  $t$  es el tiempo.

Los resultados de los ensayos dinámicos se expresan habitualmente mediante diversas funciones reológicas diferentes, en particular, el módulo de almacenamiento a la cizalladura  $G'$ , el módulo de pérdida a la cizalladura,  $G''$ , el módulo complejo a la cizalladura,  $G^*$ , la viscosidad compleja a la cizalladura,  $\eta^*$ , la viscosidad dinámica a la cizalladura,  $\eta'$ , el componente fuera de fase de la viscosidad compleja a la cizalladura  $\eta''$  y la tangente de pérdidas,  $\tan \eta$ , que se pueden expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (8)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (9)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (10)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (11)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (12)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (13)$$

Los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtuvieron en función de la frecuencia ( $\omega$ ). De este modo, por ejemplo,  $\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$  ( $\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$ ) se utiliza como abreviación para la viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s y  $\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$  ( $\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$ ) se utiliza como abreviación para la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s.

La tangente de pérdidas  $\tan(\delta)$  se define como la proporción entre el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a una frecuencia determinada. De este modo, por ejemplo,  $\tan_{0,05}$  se utiliza como abreviatura para la proporción entre el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a 0,05 rad/s y  $\tan_{300}$  se utiliza como abreviatura para la proporción entre el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a

300 rad/s.

El equilibrio de elasticidad  $\tan_{0,05}/\tan_{300}$  se define como la proporción entre la tangente de pérdidas  $\tan_{0,05}$  y la tangente de pérdida  $\tan_{300}$ .

El índice de polidispersidad,  $PI$ , se define mediante la ecuación 14.

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = \omega \text{ for } (G' = G'') \quad (14)$$

en la que  $\omega_{COP}$  es la frecuencia angular de cruce, determinada como la frecuencia angular para la cual el módulo de almacenamiento,  $G'$ , es igual al módulo de pérdida,  $G''$ .

Los valores se determinan mediante un procedimiento de interpolación de un único punto, tal como se define mediante el software *Rheoplus*. En situaciones para las que no se alcanza experimentalmente un valor  $G^*$  determinado, el valor se determina mediante una extrapolación utilizando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos (interpolación o extrapolación), se aplicaron las opciones de *Rheoplus* “- Interpolate y-values to x-values from parameter” y el “logarithmic interpolation type”.

Referencias:

[1] “Rheological characterization of polyethylene fractions” (“Caracterización reológica de fracciones de polietileno”), Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11<sup>a</sup> (1992), 1, 360-362

[2] “The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene” (“La influencia de la estructura molecular sobre algunas propiedades reológicas del polietileno”), Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers (“Definición de términos relacionados con las propiedades mecánicas no finales de polímeros”), Pure & Appl. Chem., volumen 70, N° 3, págs. 701-754, 1998.

#### k) Ensayo de presión de tuberías

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

#### l) Ensayo del impacto por caída de peso a 0°

La medición se realizó según la norma EN744-1995, en la que se utilizaron una altura de caída, una temperatura, un tipo de elemento de golpeo y pesos específicos.

Temperatura de acondicionamiento: 0°C; período de acondicionamiento: 60 min; acondicionamiento: en el aire; elemento de golpeo: d25; peso: 0,25 kg; altura de caída: 100 cm.

Se registró el tipo de rotura.

#### m) Medición del impacto de tipo Charpy a 0°C de muestras preparadas a partir de tuberías de ensayo según las normas ISO9854-1 y 2:1994

La muestra de ensayo se prepara a partir de la tubería. Las dimensiones de la muestra de ensayo son 120 x 15 mm. El criterio en la norma de aplicación es de un índice de rotura inferior al 10% según la norma ISO15874-2.

### Ejemplos

#### a) Preparación del catalizador

En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de  $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$  en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de  $TiCl_4$  frío, mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. A continuación, se incrementó lentamente la temperatura de la suspensión hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dietilhexilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se incrementó hasta 135°C durante 90 minutos y se dejó que la

suspensión reposara durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de  $TiCl_4$  y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó. El concepto del catalizador y su preparación se dan a conocer, por ejemplo, en general, en las publicaciones de patente EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

Para la preparación de los ejemplos de la invención IE1 a IE6, así como del ejemplo comparativo CE1, se añadieron trietil aluminio (TEAL), dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), catalizador, tal como se ha producido anteriormente, y vinilciclohexano (VCH), en aceite, tal como aceite mineral, por ejemplo, Technol 68 (viscosidad cinemática a 40°C de 62-74 cSt), en cantidades tales que la proporción de Al/Ti fue de 3-4 mol/mol, Al/Do fue también de 3-4 mol/mol y la proporción en peso de VCH/catalizador sólido fue de 1:1. La mezcla se calentó hasta 60-65°C y se dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fue inferior a 1.000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite y catalizador fue del 10 al 20% en peso.

*b) Polimerización de los ejemplos de la invención IE1-6 y del ejemplo comparativo CE1*

Para la polimerización de los ejemplos de la invención IE1-6 y del ejemplo comparativo CE1, el catalizador, que incluía VCH polimerizado, se introdujo junto con propileno en un reactor de prepolimerización. Se utilizó trietil aluminio como cocatalizador y dicitopentildimetoxisilano como donador. Las condiciones de polimerización y alimentación se indican en la tabla 1.

La suspensión de la etapa de prepolimerización se introdujo directamente en un reactor de bucle. Se añadieron adicionalmente propileno, hidrógeno y etileno al reactor de bucle. Las condiciones de polimerización y alimentación se indican en la tabla 1.

La suspensión del reactor de bucle se introdujo en un reactor de fase gaseosa a través de una línea de alimentación directa, es decir, sin vaporización instantánea de monómeros entre los reactores.

Se introdujeron propileno, etileno e hidrógeno en el primer reactor de fase gaseosa y se transfirieron posteriormente a un segundo reactor de fase gaseosa.

Las condiciones de polimerización y alimentación se indican en la tabla 1.

El contenido final de poli-VCH en los polímeros finales obtenidos de los ejemplos de la invención IE1-6 y del ejemplo comparativo CE1 fue de 200 ppm o menos.

La preparación del ejemplo comparativo CE1 se llevó a cabo, en cambio, de la misma manera, pero sin la tercera etapa de polimerización y el procedimiento se realizó tal como se muestra en la tabla 1.

*a) Combinación final*

Las resinas de polipropileno de los ejemplos de la invención IE1-IE6 y del ejemplo de referencia CE1 que emergen del reactor de fase gaseosa (identificadas como polvo de reactor en la tabla 1) se combinaron junto con antioxidantes convencionales y estearato de Ca (se utilizaron las mismas cantidades para los ejemplos de la invención y el ejemplo de referencia) y se granularon en un extrusor de doble husillo W&P ZSK 70 (Coperion) a una temperatura de fusión de 240°C y un rendimiento de extrusión de 200 kg/h.

Los gránulos de polímero de los ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo se prepararon para ensayar las muestras para ensayos mecánicos y térmicos, tal como se indican a continuación, o se extruyeron en tuberías a efectos de ensayar la capacidad de procesamiento de las composiciones.

Tabla 1: Condiciones de polimerización de los ejemplos CE1-2 e IE1-6

Valor		Unidad	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	
ng Prepoli- merización	Catalizador		Para todos los ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo, el catalizador modificado pVCH según ejemplo							
	Donador		Diclopentildimetoxisilano							
	T	[°C]	68	72	70	72	70	72	71	
	Bucle	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	0,14	0,53	2,0	0,74	0,59	0,49	0,52
		C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	12,2	8,7	7,8	7,4	7,8	7,6	7,7
	P	[bar]	53	50	50	50				
	V	MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,13	0,87	2,5	1,1	0,50	0,80	0,50
		XCS	[% en peso]	10	5,1	5,1	ND	5,1	ND	5,2
		C <sub>2</sub>	[% en peso (% molar)]	4,8 (7,0)	3,1 (4,6)	3,1 (4,6)	2,6 (3,9)	3,2 (4,7)	3,0 (4,4)	3,1 (4,6)
	2ª etapa	Gor1	T	[°C]	70	80	80	80	80	80
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>			[mol/kmol]	15	1,9	2,5	1,9	2,1	1,7	1,4
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>			[mol/kmol]	20,1	33,3	35	31	34	33	34
P			[bar]	27	29	22	20	20	20	20
División: V:W			65:35	41:59	50:50	41:59	47:53	42:58	52:48	
W		MFR <sub>2</sub> *	[g/10 min]	0,55	0,20	0,31	0,23	0,21	0,18	0,12
		XCS*	[% en peso]	2,8	7,0	7,0	7,0			
		C <sub>2</sub> *	[% molar]	1,9 (2,8)	4,1 (6,0)	4,1 (6,0)	3,4 (5,0)	3,4 (5,0)	3,8 (5,6)	4,1 (6,0)
X		MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,21	0,36	0,84	0,42	0,31	0,31	0,23
		XCS	[% en peso]		4,5	5,5	5,0			6,5
		C <sub>2</sub>	[% en peso (% molar)]	3,8 (5,6)	3,7 (5,5)	3,6 (5,3)	3,1 (4,6)	3,3 (4,9)	3,3 (4,9)	3,6 (5,3)
			MFR <sub>2</sub> : XV			0,41	0,34	0,38	0,62	0,46
		C <sub>2</sub> : V/X			0,84	0,86	0,84	0,97	0,79	0,86
3ª etapa	Gor2	T	[°C]		80	65	70	65	80	65
		H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]		0,47	1,7	1,5	0,65	1,3	1,6
		C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]		50	175	295	50	105	175
		P	[bar]		24	17	17	22	20	18
	División: (V+X):Y				94:6	93:7	91:9	93:7	92:8	90:10
	Y	MFR <sub>2</sub> *	[g/10 min]		0,007	0,02	0,04	0,008	0,04	0,04
		XCS*	[% en peso]		>12	>12	>12			
C <sub>2</sub> *		[% en peso (% molar)]		9 (13)	19 (26)	29 (38)	9 (13)	15 (20)	17 (24)	

Valor	Unidad	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	
ng Prepoli- merización	Catalizador	Para todos los ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo, el catalizador modificado pVCH según ejemplo							
	Donador	Diciclopentildimetoxisilano							
	MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,21	0,27	0,61	0,33	0,25	0,26	0,19
	XCS	[% en peso]	7,4		9,1	ND	5,3	8,1	11,6
	C <sub>2</sub>	[% en peso (% molar)]	3,8 (5,6)	4,0 (5,9)	4,5 (6,6)	5,4 (7,9)	3,7 (5,5)	4,2 (6,2)	4,9 (7,2)
	MFR <sub>2</sub> : U/X			0,75	0,73	0,79	0,81	0,84	0,83
	Módulo de flexión	[MPa]	790	1000	894	861	1029	861	843
	NIS, Temperatura ambiente	[kJ/m <sup>2</sup> ]	41	60	68	96			
	NIS, 0°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	8,0	8,2	9,9	17	6,7	17	12
U <sup>**</sup> (Final)	Tensión en el punto de influencia	[MPa]	29	28	25	25			
	Deformación en el punto de influencia	[%]	13	13	13	14			
	T <sub>M</sub>	[°C]	147	144	145	147			
	T <sub>C</sub>	[°C]	115	116	117	118			
	PI	[Pa <sup>-1</sup> ]	4,1	3,5	3,6	3,2		3,4	
	Productividad	[kg(PP/cat)]	33	72	46	66	38	63	36
	Velocidad	[t/h]	38	50	50	50			

\* Los valores están calculados

\*\* medido a partir de la composición final (U) (= composición de polipropileno multimodal final) después de la etapa de combinación (a), tal como se ha descrito anteriormente

5

b) Ensayos de tuberías:

10

Preparación de las tuberías para los ensayos: se extruyeron los polímeros de los ejemplos de la invención en tuberías mediante la utilización de un extrusor de tuberías *Reifenhauser 381-1-70-30*. El material de salida del extrusor fue de 46 a 48 kg/h, la presión de fusión fue de 180 a 220 barg y la temperatura de fusión fue de 180 a 230°C. Se utilizaron tuberías de ensayo con dimensiones variables en los siguientes ensayos de tuberías A-C. Las dimensiones de las tuberías se indican a continuación bajo cada ensayo A a C.

15

La contracción de las tuberías de ensayo fabricadas fue claramente inferior al 5%.

A. Ensayo de presión:

20

Se prepararon tuberías de ensayo con un diámetro de 32 mm y un grosor de pared de 3 mm para los polímeros de los ejemplos de la presente invención IE1, IE2 y IE5.

25

El rendimiento del ensayo de presión se midió según la norma ISO 1167. En este ensayo, se expone una muestra a una tensión constante circunferencial (aro) de 16 MPa a una temperatura elevada de 20°C en agua-en-agua o de 4,9 MPa a una temperatura de 95°C en agua-en-agua. Se registra el tiempo en horas hasta la rotura. Los ensayos se realizaron en tuberías fabricadas en un equipo de extrusión convencional de tuberías, teniendo las tuberías un diámetro de 32 mm y un grosor de pared de 3 mm. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	IE1	IE2	IE5
Resistencia a la presión a 20°C y 16 MPa [h]	20	7	9

30

B. Ensayo del impacto por caída de peso a 0°C

35

Se prepararon tuberías de ensayo con un diámetro de 25 mm y un grosor de pared de 4,2 mm para el ejemplo de la invención IE6. El número de muestras de tuberías de IE6 fue de 10 (para la repetición del ensayo). La medición se realizó según la norma EN744-1995, tal como se ha indicado anteriormente en la sección de Procedimientos de determinación. Temperatura de acondicionamiento: 0°C; período de acondicionamiento: 60 min; acondicionamiento: en el aire; elemento de golpeo: d25; peso: 0,25 kg; altura de caída: 100 cm.

Se registró el tipo de rotura. El resultado para IE6: sin rotura.

C. Medición del impacto de tipo Charpy a 0°C de muestras preparadas a partir de tuberías de ensayo según las normas ISO9854-1 y 2:1994

5 Se prepararon tuberías de ensayo con un diámetro de 32 mm y un grosor de pared de 4,4 mm para los polímeros de los ejemplos de la invención IE1, IE2, IE5 e IE6.

10 Las piezas de ensayo se prepararon a partir de la tubería. Las dimensiones de la pieza de ensayo fueron 120 x 15 mm. El criterio en la norma de aplicación es de un índice de rotura inferior al 10% según la norma ISO15874-2. Los resultados se indican en la tabla 3 siguiente:

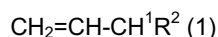
Tabla 3: Impacto de tipo Charpy a 0°C, sin muesca, espacio entre soportes de 70 mm, martillo de 15 julios

Ejemplo	IE1	IE2	IE5	IE6
Impacto de tipo Charpy a 0°C, sin muesca [kJ/m <sup>2</sup> ]	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura

15

## REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno multimodal adecuada para aplicaciones de tuberías, que comprende un copolímero de propileno multimodal (U), como mínimo, con un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas con de 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en una cantidad total del 4,0 al 10,0% molar, en la que la composición de polipropileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C) de 0,05 a 1,00 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, un contenido de fracción de solubles en frío en xileno (XCS) del 4,0 al 17,0% en peso, determinado a 25°C según la norma ISO 16152, y un índice de polidispersidad *PI* de 2,5 a 4,0 Pa<sup>-1</sup>, determinado mediante mediciones reológicas según las normas ISO 6721-1 e ISO 6721-10.
2. Composición de polipropileno multimodal, según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno multimodal (U) comprende
- (A) del 75 al 98% en peso de una composición de copolímero aleatorio de propileno (X), en la que el comonómero de propileno se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, y mediante lo cual, la composición de copolímero aleatorio de propileno (X) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 2,0 al 12,0% molar, o ambos; y
- (B) del 2 al 25% en peso de un copolímero de propileno (Y), en el que el comonómero se selecciona, como mínimo, de uno del grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> y, mediante lo cual, el copolímero de propileno (Y) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,0001 a 0,1 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 9,0 al 40,0% molar, o ambos.
3. Composición de polímero multimodal, según la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición de copolímero aleatorio de propileno (X) comprende del 30 al 60% en peso de un primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 5,0 g/10 min; y del 40 al 70% en peso de un segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W), que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,04 a 0,60 g/10 min; siempre que, como mínimo, uno de dichos primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) y dicho segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) sea un copolímero aleatorio de propileno, de manera preferente, como mínimo, dicho segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) sea un copolímero aleatorio de propileno.
4. Composición de polímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero aleatorio de propileno (X) comprende del 30 al 60% en peso del primer copolímero aleatorio de propileno (V) que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,3 a 5,0 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 1,0 al 6,0% molar, o ambos; y del 40 al 70% en peso del segundo copolímero aleatorio de propileno (W), que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,04 a 0,60 g/10 min, o un contenido de unidades de comonómero del 3,0 al 12,0% molar, o ambos.
5. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 ó 4, en la que el MFR<sub>2</sub> del primer homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (V) es superior al MFR<sub>2</sub> del segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) y el MFR<sub>2</sub> del segundo homopolímero o copolímero aleatorio de propileno (W) es superior al MFR<sub>2</sub> del copolímero de propileno (Y); opcionalmente, y de manera preferente, el contenido de comonómero del primer copolímero aleatorio de propileno (V) es inferior al contenido de comonómero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) y el contenido de comonómero del segundo copolímero aleatorio de propileno (W) es inferior al contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y).
6. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 0,1 a 10.000 ppm en peso de un agente de nucleación (Z).
7. Composición de copolímero de propileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de nucleación (Z) es una agente de nucleación polimérico, de manera preferente, un polímero, como mínimo, de un compuesto de vinilo, según la siguiente fórmula



- en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático, de 5 ó 6 miembros, o representan, de manera independiente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, de manera preferente, juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático, de 5 ó 6 miembros, que opcionalmente contiene sustituyentes, o se seleccionan, de manera independiente, entre grupos alquilo C<sub>4</sub>, mediante lo cual, en caso de que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno del grupo -CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> no está presente, y en la que la cantidad del agente de nucleación (Z) es de 0,1 a 500 ppm en base al peso total de la composición de polipropileno multimodal (100% en

peso), de manera preferente, en base al peso combinado del copolímero de propileno multimodal (U) y el agente de nucleación (Z).

5 8. Composición de polipropileno multimodal, según la reivindicación 7, en la que el compuesto de vinilo de fórmula (1) se selecciona del grupo de vinilciclohexano y/o 3-metil-1-buteno, de manera preferente, el compuesto de vinilo es vinilciclohexano y el agente de nucleación es un polímero de vinilciclohexano (VCH).

10 9. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación: temperatura de cristalización  $T_c$  x contenido de comonómero del copolímero de propileno multimodal (U) [°C % molar] es, como mínimo, de 400°C % molar.

15 10. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a 0°C, como mínimo, de 4,0 kJ/m<sup>2</sup>, de manera preferente, como mínimo, de 5,0 kJ/m<sup>2</sup>, de manera más preferente, como mínimo, de 6,0 kJ/m<sup>2</sup>, de manera incluso más preferente, 7,0 kJ/m<sup>2</sup> y, de la manera más preferente, de 8,0 a 40 kJ/m<sup>2</sup>, determinada según la norma ISO 179/1eA:2000 utilizando muestras con muesca moldeadas por inyección.

20 11. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de flexión, como mínimo, de 700 MPa, de manera preferente, como mínimo, de 750 MPa, de manera preferente, como mínimo, de 800 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 830 MPa, determinado según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N en muestras de ensayo que tienen una dimensión de 80 x 10 x 4,0 mm<sup>3</sup> (longitud x anchura x grosor) preparadas mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2.

25 12. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno multimodal (U) es un copolímero de propileno multimodal con comonómero de etileno.

30 13. Procedimiento para producir una composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, en el que se polimerizan propileno y, como mínimo, un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas con 2 ó 4 a 8 átomos de carbono en presencia de

- 35 (I) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un haluro de titanio y un donador interno de electrones; y  
 (II) un cocatalizador que comprende un alquil aluminio y, opcionalmente, un donador externo de electrones; y  
 (III) un agente de nucleación (Z) opcional, de manera preferente, en presencia de un agente de nucleación (Z) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8;

comprendiendo el procedimiento de múltiples etapas las etapas de

40 (A) polimerizar de manera continua propileno, opcionalmente, un comonómero seleccionado del grupo de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en una primera etapa de polimerización mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, dicho comonómero, en la primera etapa de polimerización a una temperatura de 60 a 100°C y una presión de 40 a 65 bar para producir un primer polímero de propileno (V), en el que el primer polímero de propileno (V) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230°C; norma ISO 1133) de 0,3 a 5,0 g/10 min;

45 (B) extraer de la primera etapa de polimerización una corriente que comprende el primer polímero de propileno (V) y transferir dicha corriente a una segunda etapa de polimerización;

50 (C) polimerizar propileno en presencia de dicho primer polímero de propileno (V) en la segunda etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 19 a 25 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, opcionalmente, como mínimo, un comonómero, para producir una composición de copolímero (X) de dicho primer polímero de propileno (V) y un segundo polímero de propileno (W); siempre que, como mínimo, uno de dichos primer y segundo polímeros (V) y (W) sea un copolímero aleatorio de propileno, de manera preferente, como mínimo, el segundo polímero (W) sea un copolímero aleatorio de propileno, de manera más preferente, tanto el primer como el segundo polímero de propileno (V) y (W) sean copolímeros aleatorios de propileno;

55 comprendiendo dicha composición de copolímero (X) del 30 al 60% en peso de dicho primer polímero de propileno (V) y del 40 al 70% en peso de dicho segundo polímero de propileno (W) con respecto a la composición de copolímero (X), en la que la composición de copolímero (X) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 1,0 g/10 min que es inferior al MFR<sub>2</sub> de dicho primer polímero (V);

60 (D) extraer una corriente que comprende la composición de copolímero (X) de la segunda etapa de polimerización y transferir dicha corriente a una tercera etapa de polimerización;

65 (E) polimerizar propileno y, como mínimo, un comonómero en presencia de la composición de copolímero (X) en la tercera etapa de polimerización a una temperatura de 65 a 90°C y una presión de 10 a 100 bar mediante la introducción de corrientes de propileno, hidrógeno y, como mínimo, un comonómero, para producir el copolímero de propileno multimodal (U) que comprende la composición de copolímero (X) y un componente



- adicional de copolímero de propileno (Y), en el que el copolímero de propileno multimodal (U) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  de 0,05 a 1,00 g/10 min;
- 5 en el que el copolímero de propileno multimodal (U) comprende del 75 al 98% en peso, de manera preferente, del 85 al 95% en peso de dicha composición de copolímero (X) y del 2 al 25% en peso, de manera preferente, del 5 al 15% en peso de dicho copolímero de propileno (Y); y
- en el que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (Y) es del 9,0 al 40% molar;
- (F) extraer de manera continua una corriente que comprende el copolímero de propileno multimodal (U) de la tercera etapa de polimerización y, opcionalmente, mezclar el copolímero de propileno multimodal (U) con aditivos; y
- 10 (G) extruir el copolímero de propileno multimodal (U) en gránulos.
14. Procedimiento de múltiples etapas, según la reivindicación 13, en el que el procedimiento de múltiples etapas comprende una etapa adicional (AA) que precede a la etapa (A), en la que
- 15 (AA) polimerizar un compuesto de vinilo de la fórmula (1), tal como se ha definido en las reivindicaciones 7 u 8, de manera preferente, vinilciclohexano (VCH), en presencia de un sistema catalizador que comprende el componente de catalizador sólido (I) para obtener un sistema catalizador modificado que es la mezcla de reacción que comprende el componente de catalizador sólido (I) y el polímero producido del compuesto de vinilo de fórmula (1), de manera preferente, y en el que, la proporción en peso (g) del polímero del compuesto de vinilo de la fórmula (1) con respecto al componente de catalizador sólido (I) es de hasta 5 (5:1), de manera
- 20 preferente, de hasta 3 (3:1), de la manera más preferente, es de 0,5 (1:2) a 2 (2:1), y el sistema catalizador modificado obtenido se introduce en la etapa de polimerización (A) del procedimiento de múltiples etapas para la producción del copolímero de propileno multimodal (U).
- 25 15. Composición de polipropileno multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, obtenible mediante el procedimiento de múltiples etapas, según las reivindicaciones precedentes 13 ó 14.
16. Artículo, de manera preferente, una tubería, de manera preferente, una tubería de presión, de manera más preferente, una tubería de presión para agua caliente y agua fría, o un accesorio para una tubería, que comprende la
- 30 composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 ó 15.