



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 232 125**

⑤① Int. Cl.7: **C08F 10/02**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99913351 .5**

⑧⑥ Fecha de presentación: **06.04.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1084162**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2001**

⑤④ Título: **Composiciones de polietileno de alta densidad, un proceso para la fabricación de las mismas y películas preparadas a partir de las mismas.**

③⑩ Prioridad: **06.04.1998 FI 980788**
08.05.1998 FI 981034

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2005

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

⑦② Inventor/es: **Nummila-Pakarinen, Auli;**
Myhre, Ole, Jan;
Lindroos, Jarmo y
Johansson, Solveig

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

ES 2 232 125 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

Composiciones de polietileno de alta densidad, un proceso para la fabricación de las mismas y películas preparadas a partir de las mismas.

5

Antecedentes de la invención

Sector de la invención

10 La presente invención se refiere a películas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de polietileno de alta densidad y a películas poliméricas sopladas a partir de dichas composiciones de polietileno y que tienen una resistencia al impacto, unas propiedades mecánicas y una procesabilidad buenas. La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de las composiciones poliméricas y al proceso de fabricación de las películas.

15

Descripción de la técnica relacionada

20 Existe una creciente demanda de películas más finas (reducción de tamaño) debido a aspectos ambientales y reducción de costes. Debido a que el comportamiento y la resistencia de las películas en las líneas de embalaje deberían mantenerse a pesar de la reducción de tamaño, se requieren películas más rígidas con propiedades mecánicas elevadas para satisfacer las demandas en un futuro.

25 Los materiales poliolefinicos utilizados para las aplicaciones de película soplada pueden dividirse en los cinco grupos de materiales siguientes:

1) Polietileno de Baja Densidad (LDPE) con una distribución de pesos moleculares (MWD) ancha y producido por polimerización radicalaria en un reactor;

30 2) Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) con una MWD estrecha y producido por polimerización en presencia de catalizadores de Ziegler en un reactor;

3) Polietileno de Densidad Alta/Densidad Media (HD/MDPE) con una MWD ancha y producido por polimerización en presencia de catalizadores de Cr en un reactor;

35 4) Polietileno de Alta Densidad (HDPE) con una MWD bimodal (ancha) y producido por polimerización en presencia de catalizadores de Ziegler en dos reactores en serie (cascada);

40 5) Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) con una MWD bimodal (ancha) y producido por polimerización en presencia de catalizadores de Ziegler en dos reactores en cascada.

El mercado de las películas de polietileno (PE) está en continuo desarrollo de mejores soluciones para los requisitos de embalaje basándose en los tipos de materiales anteriores.

45 Los materiales de película de alta densidad (HD) unimodales (punto 3 anterior) tienen una rigidez elevada, pero una procesabilidad y propiedades mecánicas limitadas. La densidad se puede disminuir con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, pero esto conduce a una reducción de la rigidez.

50 Los materiales de película de HD bimodales (punto 4 anterior) también tienen una rigidez elevada, pero comparados con los materiales unimodales también tienen una buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas en un intervalo más amplio de condiciones de procesado. Habitualmente, estos materiales se han fabricado en reactores de emulsión en cascada. Dichos procesos son adecuados para la producción de materiales de HDPE, pero desafortunadamente éstos no son suficientemente flexibles para considerar la producción de materiales de MDPE y LLDPE.

55 También es posible la producción de un material de película HDPE bimodal en un proceso más flexible, como el presentado en la Patente EP 517 868 B1, que comprende una combinación de reactores de emulsión y de fase gaseosa, que proporciona una variación más amplia de las condiciones de polimerización. Sin embargo, los intentos por reproducir los materiales convencionales fabricados en un proceso de emulsión en cascada en este tipo de proceso, habitualmente han conducido a un material que no se puede utilizar en aplicaciones de películas, debido a una limitada procesabilidad, o bien a un nivel de gel demasiado elevado. En los procesos que comprenden reactores de fase gaseosa
60 en cascada se han encontrado problemas similares.

Resumen de la invención

65 Un objetivo de la presente invención es eliminar los problemas de la técnica anterior y proporcionar películas poliméricas sopladas novedosas. En particular, la presente invención está dirigida a eliminar los problemas de la producción de materiales HDPE en procesos multirreactor que comprenden combinaciones de reactores de emulsión y de fase gaseosa o reactores de fase gaseosa en cascada.

ES 2 232 125 T3

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de producción de materiales de polietileno adecuados para la fabricación de películas, en particular películas sopladas.

5 Éste y otros objetivos, junto con las ventajas de los mismos sobre procesos y productos conocidos, que serán evidentes a partir de la siguiente especificación, se consiguen por la presente invención tal como se describe y se reivindica a continuación.

10 Tal como se mencionó anteriormente, los materiales de película de HD utilizados actualmente se han fabricado, generalmente, en reactores de emulsión en cascada. Actualmente se ha encontrado que los materiales que se pueden utilizar para la fabricación de películas de PE de alta densidad con una procesabilidad y unas propiedades buenas también se pueden producir en un proceso que comprende una cascada de reactores tubulares y de fase gaseosa o varios reactores de fase gaseosa.

15 La presente invención se basa en el descubrimiento de que las propiedades de los materiales de película HD fabricados en procesos de emulsión se pueden igualar mediante una combinación especial del peso molecular promedio y de la distribución de pesos moleculares que se produce en el proceso mencionado anteriormente. De manera sorprendente, las propiedades de las películas fabricadas a partir de dichos materiales serán iguales o incluso mejores comparadas con las películas producidas a partir de HDPE bimodal convencional.

20 La combinación específica del peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares se manifiesta en una disminución del índice de pseudoplasticidad y en un incremento del módulo de almacenamiento en comparación con los materiales convencionales. El índice de pseudoplasticidad de los materiales, según la presente invención, se puede definir tal como se indica a continuación:

$$25 \quad SHI_{5/300} \leq 0,00014\eta_{5kPa} + 78$$

en la que

30 η_{5kPa} es la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y

$SHI_{5/300}$ es la proporción entre la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y la viscosidad compleja a $G^* = 300$ kPa.

35 El presente material se produce preferiblemente mediante la polimerización o copolimerización de etileno en un reactor en cascada formado por, como mínimo, dos reactores, uno de los cuales es un reactor de fase gaseosa, que funciona con diferentes cantidades de hidrógeno y comonómeros para producir una parte de peso molecular elevado en uno de los reactores y una parte de peso molecular bajo en otro, con el fin de proporcionar un polietileno de alta densidad bimodal con una parte de peso molecular bajo que tiene una densidad superior a 960 kg/m^3 y una parte de peso molecular elevado, teniendo la composición una densidad de $940\text{-}965 \text{ kg/m}^3$ y una MFR_{21} de 3-50.

40 Más específicamente, la presente composición de polietileno se caracteriza por lo que se afirma en la parte de caracterización de la reivindicación 1.

45 El proceso, según la presente invención, se caracteriza principalmente por lo que se afirma en la parte de caracterización de la reivindicación 7.

El presente proceso de producción de películas de polietileno de alta densidad se caracteriza por lo que se afirma en la parte de caracterización de la reivindicación 14.

50 La presente película de polietileno se caracteriza por lo que se afirma en la parte de caracterización de la reivindicación 20.

55 La ventaja de la presente invención es que proporciona un material para fabricar películas sopladas de PE de alta densidad con buenas propiedades mecánicas y buena apariencia en un proceso en el que se pueden fabricar todo el conjunto de productos de PE, desde LLD hasta HD. El material es comparable al producido en reactores de emulsión en cascada, que permiten la producción de únicamente productos de HD. Además, la utilización de un diluyente ligero en el reactor de emulsión y en, como mínimo, un reactor de fase gaseosa, reduce la cantidad de volátiles presentes en el producto. Dichos volátiles, habitualmente, proceden de los diluyentes pesados utilizados en la polimerización en emulsión. Habitualmente, la cantidad de volátiles en el material de HDPE, según la presente invención, es inferior a 500 ppm, en particular inferior a 300 ppm.

60 La resistencia al desgarro, la resistencia al impacto y la procesabilidad de una línea de películas hacen que los presentes materiales sean útiles para la producción de películas finas de grosor en el intervalo de $5 \mu\text{m}$, o incluso menos de $5 \mu\text{m}$, a más de $30 \mu\text{m}$. Las películas fabricadas a partir de los materiales también muestran buenas propiedades de barrera al vapor de agua.

65 A continuación, la presente invención se examinará más en detalle con la ayuda de la siguiente descripción detallada y con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el índice de pseudoplasticidad, SHI, en función de η_{5kPa} de los presentes materiales comparados con materiales convencionales fabricados en procesos de emulsión; y

la figura 2 muestra el módulo de almacenamiento, G' , en función del índice de pseudoplasticidad, tanto para los materiales de la técnica anterior como para los presentes materiales.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Para el objetivo de la presente invención, “reactor de emulsión” designa cualquier reactor, tal como un reactor de tanque agitado continuo o discontinuo o un reactor tubular, que funciona en emulsión y en el que el polímero se forma en forma de partículas. Según una realización preferida, el reactor de emulsión comprende un reactor tubular.

Por “reactor de fase gaseosa” se entiende cualquier reactor de lecho fluidizado o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de, como mínimo, 0,2 m/s.

Por “Velocidad de Flujo de la Masa Fundida”, o de forma abreviada “MFR”, se entiende el peso de un polímero extruido a través de una matriz cilíndrica estándar a temperatura estándar en un indexador del fundido que lleva un pistón y una carga estándares. La MFR es una medida de la viscosidad del fundido de un polímero y, por tanto, también de su masa molar. La abreviatura “MFR” se proporciona, generalmente, con un subíndice numérico que indica la carga del pistón en la prueba. De este modo, por ejemplo, MFR₂ designa una carga de 2,16 kg y MFR₂₁ una carga de 21,6 kg. La MFR puede determinarse utilizando, por ejemplo, una de las siguientes pruebas: ISO 1133 C4, ASTM D 1238 y DIN 53735.

Por “Proporción de Velocidades de Flujo”, o de forma abreviada FRR, se entiende una proporción entre dos valores de MFR medidos a partir del mismo polímero utilizando cargas diferentes. La abreviatura FRR se proporciona, generalmente, con un subíndice que indica qué cargas se han utilizado en la determinación de la FRR. De este modo, FRR_{21/5} se ha obtenido como la proporción entre MFR₂₁ y MFR₅. La FRR es una medida de la anchura de la MWD. Una FRR elevada corresponde a una MWD ancha.

La viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa, denominada como η_{5kPa} , se mide utilizando un reómetro dinámico. Es una medida del peso molecular promedio del polímero. En el caso de un polietileno bimodal, la viscosidad, η_{5kPa} , se controla de manera más efectiva mediante el peso molecular del componente de peso molecular elevado. De este modo, para aumentar η_{5kPa} se tiene que aumentar el peso molecular del componente de peso molecular elevado y para disminuir η_{5kPa} se tiene que disminuir el peso molecular del componente de peso molecular elevado. Sin embargo, se debe destacar que la viscosidad también está influenciada, en cierto grado, por la distribución de pesos moleculares.

El índice de pseudoplasticidad, SHI_{5/300}, se define como la proporción entre la viscosidad a $G^* = 300$ kPa y la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa. Es una medida de la distribución de pesos moleculares. En el caso del polietileno bimodal, el índice de pseudoplasticidad se controla de manera más efectiva mediante la división, o la proporción entre la fracción del componente de peso molecular bajo y la fracción del componente de peso molecular elevado en la composición final. De este modo, para aumentar el índice de pseudoplasticidad se tiene que aumentar la fracción del componente de peso molecular bajo. El índice de pseudoplasticidad está influenciado, en cierto grado, por los pesos moleculares de los componentes de peso molecular bajo y de peso molecular elevado.

El módulo de almacenamiento, G' , en el punto en el que el módulo de pérdida tiene un valor específico de 5 kPa, $G'' = 5$ kPa, denominado como G'_{5kPa} , es también una función de la distribución de pesos moleculares. Es sensible a la fracción de polímero de peso molecular muy elevado. El módulo de almacenamiento puede controlarse mediante la combinación del peso molecular del componente de peso molecular elevado y la fracción del componente de peso molecular elevado. El módulo de almacenamiento puede aumentarse incrementando el peso molecular del componente de peso molecular elevado.

La composición polimérica

La presente invención se refiere a una composición de polietileno de alta densidad que tiene una distribución de masas molares bimodal que comprende una parte de masa molar relativamente elevada y una parte de masa molar relativamente baja. La parte de masa molar elevada contiene comonomeros que mejoran las propiedades mecánicas del polímero.

La figura 1 muestra el SHI_{5/300}, en función de η_{5kPa} tanto para materiales obtenidos mediante un proceso de emulsión como para el material según la presente invención. La figura 2 muestra el valor de G'_{5kPa} en función de SHI_{5/300}, de nuevo tanto para materiales de la técnica anterior como para los presentes materiales. Las representaciones gráficas de las figuras 1 y 2 se han dibujado basándose en los datos obtenidos a partir de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 y los Ejemplos 2 a 7 y en datos incluidos adicionalmente de un séptimo material según la presente invención.

ES 2 232 125 T3

La figura 1 muestra que, a la misma viscosidad, el SHI del material inventivo es inferior que el de los materiales tradicionales. Sin embargo, la procesabilidad del material en la línea de películas, así como las propiedades mecánicas y visuales de la película son similares.

5 La figura 2 muestra que, a un nivel específico de SHI, la G' del presente material es mayor que el de los materiales tradicionales.

A partir de la figura 1 se puede observar que para los materiales según la presente invención, la siguiente relación es válida:

10

$$\text{SHI}_{5/300} \leq 0,00014 \cdot \eta_{5\text{kPa}} + 78$$

mientras que lo contrario es verdadero para los materiales tradicionales.

15

La figura 2 muestra que para los presentes materiales:

$$G_{5\text{kPa}} \geq 28 \cdot \text{SHI}_{5/300} + 425$$

20

mientras que, de nuevo, lo contrario se mantiene para los materiales tradicionales.

La discusión anterior muestra que con el fin de igualar las propiedades de un material de película de HD producido en un proceso de emulsión, la distribución de pesos moleculares debe ser bastante diferente. Los intentos por conseguir el nivel de SHI de los materiales convencionales de emulsión conducirían a una película con una cantidad demasiado elevada de geles para el uso comercial de la película.

25

Un material, según la presente invención, contiene un 5-95%, preferiblemente 50-95%, y en particular 50-90%, de polímero de peso molecular elevado y un 5-95%, preferiblemente 5-50%, y en particular 10-50%, de polímero de peso molecular bajo. Las cantidades se calculan basándose en el peso del material polimérico. El flujo de la masa fundida de la composición medida con una carga de 21 kg, MFR₂₁, se encuentra en el intervalo de 3 a 50 g/10 min, en particular de 3 a 15 g/10 min. La densidad de la composición se encuentra en el intervalo de 940-965 kg/m³.

30

Según una realización preferida, un material, según la presente invención, contiene un 70-30%, preferiblemente un 70-50%, y en particular un 65-55%, de polímero de peso molecular elevado y un 30-70%, preferiblemente un 30-50% y en particular un 35-45%, de polímero de peso molecular bajo. Las cantidades están calculadas, de nuevo, basándose en el peso del material polimérico.

35

Habitualmente, el soplado de películas a partir del presente material tiene una caída de dardo superior a 200 g. El número de geles es, normalmente, inferior a 50 según el método manual de determinación del gel que se presenta posteriormente.

40

Proceso de polimerización

Para producir las composiciones poliméricas, se polimeriza etileno en presencia de un catalizador adecuado, preferiblemente un catalizador de Ziegler-Natta (consultar más adelante) o un catalizador "single-site", a una temperatura y una presión elevadas. La polimerización se lleva a cabo en una serie de reactores de polimerización seleccionados del grupo de reactores de emulsión y reactores de fase gaseosa. Un reactor tubular es una realización particularmente preferida de polimerización en reactores de emulsión. La parte de masa molar relativamente elevada y la parte de masa molar relativamente baja del producto se pueden preparar en cualquier orden en los reactores.

50

A continuación, se describirá el sistema de reactores con particular referencia a un sistema parecido al que se da a conocer en la especificación de Patente EP No. 0 517 868 y que comprende un reactor tubular (referido como "el primer reactor") y un reactor de fase gaseosa (referido como "el segundo reactor"), en este orden. Sin embargo, se debe entender que el sistema de reactores puede comprender cualquier número de reactores y en cualquier otro orden.

55

En cada etapa de polimerización también es posible utilizar comonomeros seleccionados del grupo de olefinas C₃₋₁₈, preferiblemente olefinas C₄₋₁₀, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, así como mezclas de los mismos. Particularmente, se prefiere la utilización de comonomeros en la preparación de la parte de masa molar elevada. La cantidad de comonomeros en los presentes materiales es, generalmente, de un 0 a un 5% en peso, preferiblemente inferior a, aproximadamente, un 2% en peso. El componente de peso molecular bajo contiene menos de, aproximadamente, un 1% en peso de unidades de comonomero.

60

Además de los reactores de polimerización presentes utilizados para producir el homopolímero o copolímero de etileno bimodal, el sistema de reactores de polimerización también puede incluir un número de reactores adicionales, tales como prerreactores. Entre los prerreactores se incluyen cualquier reactor para prepolimerizar el catalizador y, si es necesario, para modificar el suministro de olefina. Todos los reactores del sistema de reactores están dispuestos, preferiblemente, en serie (en una cascada).

65

ES 2 232 125 T3

Según la presente invención, la polimerización comprende las etapas de

- someter etileno, opcionalmente, hidrógeno y/o comonómeros, a una primera reacción de polimerización en un primer reactor o zona de reacción,
- recuperar el primer producto de polimerización de la primera zona de reacción,
- introducir el primer producto de polimerización en un segundo reactor o zona de reacción,
- introducir etileno adicional y, opcionalmente, hidrógeno y/o comonómeros en la segunda zona de reacción,
- someter el etileno adicional y el hidrógeno y/o comonómeros opcionales a una segunda reacción de polimerización en presencia del primer producto de polimerización para producir un segundo producto de polimerización, y
- recuperar el segundo producto de polimerización de la segunda zona de reacción.

De este modo, en la primera etapa del proceso, el etileno con el/los comonómero(s) opcional(es), junto con el catalizador, se introduce en el primer reactor de polimerización. Junto con estos componentes, en el reactor se introduce hidrógeno como regulador de la masa molar en la cantidad requerida para conseguir la masa molar deseada del polímero. Alternativamente, la alimentación del primer reactor puede consistir en la mezcla de reacción de un reactor anterior, si es que lo hay, junto con el monómero nuevo añadido, el hidrógeno y/o comonómero opcionales y el cocatalizador. En presencia del catalizador, el etileno y el comonómero opcional polimerizarán y formarán un producto en forma de partículas, es decir, partículas de polímero, que están suspendidas en el fluido circulado en el reactor.

El medio de polimerización comprende, habitualmente, el monómero (es decir, etileno) y/o un hidrocarburo, y el fluido es líquido, o bien gaseoso. En el caso de un reactor de emulsión, en particular un reactor tubular, el fluido puede ser un líquido o un llamado fluido supercrítico en el que la temperatura y la presión en el reactor son superiores a la temperatura y la presión críticas del fluido. El polímero se circula continuamente a través del reactor de emulsión por medio de un agitador, o en el caso de un reactor tubular, por medio de una bomba de circulación.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en un diluyente de hidrocarburo inerte. Preferiblemente, se utiliza propano, ya que éste permite el funcionamiento en condiciones supercríticas a una temperatura relativamente baja.

Las condiciones del reactor de emulsión se seleccionan de manera que, como mínimo, un 20% en peso, preferiblemente, como mínimo, un 35% en peso de la producción total se polimeriza en el reactor o reactores de emulsión. La temperatura se encuentra en el intervalo de 40 a 110°C, preferiblemente en el intervalo de 70 a 100°C. La presión de reacción está en el intervalo de 25 a 100 bares, preferiblemente de 35 a 80 bares. Con el fin de producir un polietileno que tenga una densidad superior a 960 kg/m³, la polimerización se lleva a cabo, preferiblemente, en condiciones supercríticas a temperaturas por encima de 90°C.

En la polimerización en emulsión se puede utilizar más de un reactor en serie. En tal caso, la suspensión de polímero en un hidrocarburo inerte producida en el reactor de emulsión se introduce, sin separación de los componentes inertes y monómeros, periódica o continuamente en el siguiente reactor de emulsión, que funciona a una presión inferior que el reactor de emulsión anterior.

El calor de polimerización se elimina enfriando el reactor mediante una camisa de refrigeración. El tiempo de residencia en el reactor de emulsión debe ser de, como mínimo, 10 minutos, preferiblemente de 20-100 minutos, para obtener un grado de polimerización suficiente.

Tal como se discutió anteriormente, si el producto deseado es un polietileno de masa molar baja, se introduce hidrógeno en el reactor. El hidrógeno se puede añadir en el reactor en una proporción de, como mínimo, 100 mol H₂/kmol etileno, preferiblemente, 300-600 mol H₂/kmol etileno. Se puede añadir comonómero de manera que la proporción entre comonómero y etileno es, como máximo, de 200 mol/kmol. Preferiblemente no se utiliza comonómero. Si el componente de peso molecular elevado se va a producir en el reactor tubular, entonces se añaden hidrógeno y comonómero en el reactor. El hidrógeno se añade de manera que la cantidad de hidrógeno es baja comparada con la de etileno, siendo la proporción entre el hidrógeno y el etileno inferior a 50 mol/kmol, preferiblemente inferior a 20 mol/kmol. El comonómero se introduce de manera que la proporción entre el comonómero y el etileno es inferior a 400 mol/kmol, preferiblemente inferior a 250 mol/kmol.

La presión del primer producto de polimerización, que incluye el medio de reacción, se disminuye después de la primera zona de reacción para evaporar los componentes volátiles del producto, por ejemplo, en un recipiente de expansión. Como resultado de la expansión súbita, la corriente de producto que contiene el polietileno no contiene hidrógeno y se puede someter a una segunda polimerización en presencia de etileno adicional para producir un polímero de masa molar elevada.

El segundo reactor es, preferiblemente, un reactor de fase gaseosa, en el que el etileno y, preferiblemente, los comonómeros se polimerizan en un medio de reacción gaseoso.

ES 2 232 125 T3

El reactor de fase gaseosa puede ser un reactor de lecho fluidizado convencional, aunque se pueden utilizar otros tipos de reactores de fase gaseosa. En un reactor de lecho fluidizado, el lecho consiste en las partículas de polímero formadas y en crecimiento, así como el catalizador todavía activo junto con la fracción de polímero. El lecho se mantiene en un estado fluidizado mediante la introducción de componentes gaseosos, por ejemplo, monómero, a una velocidad de flujo tal que hará que las partículas actúen como un fluido. El gas fluidizante también puede contener gases portadores inertes, tales como nitrógeno y propano y también hidrógeno como modificador. El reactor de fase gaseosa fluidizado puede estar equipado con un mezclador mecánico.

Si el componente de peso molecular elevado se va a producir en el reactor de fase gaseosa, se añade hidrógeno en el reactor, de manera que la proporción entre hidrógeno y etileno es inferior a 100 mol/kmol, preferiblemente inferior a 50 mol/kmol. Se añade comonómero en una cantidad suficiente para conseguir una proporción entre comonómero y etileno inferior a 300 mol/kmol, preferiblemente inferior a 200 mol/kmol.

Si el componente de peso molecular bajo se produce en el reactor de fase gaseosa, se añade hidrógeno a la reacción, de manera que la proporción entre hidrógeno y etileno está entre 500 y 3000 mol/kmol, preferiblemente entre 1000 y 2500 mol/kmol. Se puede añadir comonómero de manera que su proporción respecto al etileno es inferior a 30 mol/kmol. Preferiblemente no se utiliza comonómero.

La polimerización también se puede llevar a cabo en una cascada de dos o más reactores de fase gaseosa, sin ningún reactor de emulsión. El componente de peso molecular elevado, o bien el componente de peso molecular bajo se producen en el primer reactor.

El reactor de fase gaseosa utilizado puede funcionar en un intervalo de temperaturas de 50 a 115°C, preferiblemente entre 60 y 110°C. La presión de reacción está, habitualmente, entre 10 y 40 bares y la presión parcial de monómero entre 1 y 20 bares.

La presión del segundo producto de polimerización, que incluye el medio de reacción gaseoso, se puede liberar a continuación, después del segundo reactor para separar, opcionalmente, parte de los componentes gaseosos y posibles componentes volátiles del producto, por ejemplo, en un recipiente de expansión. La corriente de cabeza o parte de ella se recircula al segundo reactor.

La división de la producción entre el reactor de polimerización de masa molar relativamente elevada y el reactor de polimerización de masa molar relativamente baja es de 5-95:95-5. Preferiblemente, se produce del 5 al 50%, en particular del 10 al 50%, del copolímero u homopolímero de etileno en condiciones que proporcionan un polímero que tiene una MFR₂ de 100 g/10 min o más y que constituye la parte de masa molar baja del polímero, y del 95 al 50%, en particular del 90 al 50%, del homopolímero o, preferiblemente, copolímero de etileno, se produce en tales condiciones que el polímero final tiene una MFR₂₁ inferior a 50 g/10 min, en particular, de 3, aproximadamente, a 50 g/10 min y que constituye la parte de masa molar elevada del polímero. La densidad de la parte de masa molar baja está, preferiblemente, por encima de 960 kg/m³ y la densidad del polímero final es, preferiblemente, de 940 a 965 kg/m³.

Según una realización preferida, la división de la producción entre los reactores es de 30-70/70-30. Además, se produce preferiblemente del 30 al 50%, en particular del 35 al 45% del homopolímero o copolímero de etileno en condiciones que proporcionan un polímero que tiene una MFR₂ de 100 g/10 min o más y que constituye la parte de masa molar baja del polímero y del 70 al 50%, en particular del 65 al 55% del homopolímero o, preferiblemente, copolímero de etileno, se produce en tales condiciones que el polímero final tiene una MFR₂ inferior a 50 g/10 min, en particular de, aproximadamente, 3 a 50 g/10 min y que constituye la parte de masa molar elevada del polímero.

El proceso global, según una realización preferida, se lleva a cabo tal como se indica a continuación. El material de película de polietileno de alta densidad bimodal se prepara en un proceso que comprende un reactor tubular y un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador activo. El reactor tubular funciona en condiciones supercríticas y, por tanto, la temperatura y la presión del reactor superan la temperatura y la presión supercríticas del fluido. En el reactor se introducen diluyente propano, catalizador, etileno e hidrógeno, de manera que se forma un homopolímero de etileno que tiene una MFR₂₁ de, aproximadamente, 300-1000 g/10 min. La emulsión de hidrocarburos se extrae del reactor tubular, de manera continua, o bien intermitente, y los hidrocarburos se separan del polímero. A continuación, el polímero que contiene el catalizador activo se introduce en el reactor de fase gaseosa, en el que se introduce etileno, comonómero, hidrógeno adicionales y, opcionalmente, un gas inerte y se continúa la polimerización para proporcionar una composición final con una MFR₂₁ de, aproximadamente, 4-12 g/10 min, una densidad de 940-965 kg/m³, una división de reactores de, aproximadamente, (37-43)/(57-63). A continuación, el polímero se extrae del reactor de fase gaseosa, de manera continua, o bien intermitente, se separan los hidrocarburos del polímero y el polímero se compone utilizando una extrusora de doble husillo contrarrotante.

Según otra realización preferida de la presente invención, el proceso global se lleva a cabo tal como se indica a continuación. El material de película de polietileno de alta densidad bimodal se prepara en un proceso que comprende un reactor tubular y un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador preparado por deposición de tetracloruro de titanio sobre un soporte de dicloruro de magnesio, de manera que el catalizador no contiene ningún soporte de sílica. De manera alternativa, se puede utilizar un catalizador preparado sobre un soporte de sílica que comprende dicloruro de magnesio, tal como se da a conocer en el Ejemplo 1. El reactor tubular funciona en condiciones supercríticas y,

ES 2 232 125 T3

por tanto, la temperatura y la presión del reactor superan la temperatura y la presión supercríticas del fluido. En el reactor se introducen diluyente propano, catalizador, etileno e hidrógeno, de manera que se forma un homopolímero de etileno que tiene una MFR₂ de, aproximadamente, 300-1000 g/10 min. La emulsión de hidrocarburos se extrae del reactor tubular, de manera continua, o bien intermitente, y los hidrocarburos se separan del polímero. A continuación, el polímero que contiene el catalizador activo se introduce en el reactor de fase gaseosa, en el que se introducen etileno, comonómero, hidrógeno adicionales y, opcionalmente, un gas inerte y se continúa la polimerización para proporcionar una composición final con una MFR₂₁ de, aproximadamente, 4-12 g/10 min, una densidad de 940-965 kg/m³, una división de reactores de, aproximadamente, (37-43)/(57-63). A continuación, el polímero se extrae del reactor de fase gaseosa, de manera continua, o bien intermitente, se separan los hidrocarburos del polímero y el polímero se compone utilizando una extrusora de doble husillo contrarrotante o corrotante.

Catalizador

En el proceso se puede utilizar cualquier catalizador conocido del tipo Ziegler-Natta. El catalizador puede estar soportado sobre un soporte inerte o puede estar no soportado. Si se utiliza un catalizador soportado, puede estar soportado sobre cualquier soporte adecuado conocido en la técnica, en particular un óxido metálico o una mezcla de óxidos metálicos, tales como sílica, alúmina, sílica-alúmina y sílica-óxido de titanio.

Los catalizadores preferidos comprenden tetracloruro de titanio sobre sílica o alúmina, en el que el soporte contiene, opcionalmente, cloruro magnésico y, opcionalmente, ha sido pretratado con un complejo organometálico. En la Patente WO 95/35323 y en el Ejemplo 1 se dan a conocer algunos ejemplos de catalizadores adecuados.

Según una realización preferida, el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador, que se prepara proporcionando, en primer lugar, un soporte que comprende un compuesto de haluro de magnesio de fórmula (I)



en la que cada R igual o diferente es un alquilo C₁-C₂₀ o un aralquilo C₇-C₂₆, cada X igual o diferente es un halógeno y n es un número entero igual a 1 ó 2.

A continuación, el soporte que comprende un compuesto de haluro de magnesio que tiene la fórmula (I) se pone en contacto con un compuesto de un haluro de un alquilmetal de fórmula (II)



en la que Me es B o Al, cada R¹ igual o diferente es un alquilo C₁-C₁₀, cada X¹ igual o diferente es un halógeno, n¹ es un número entero igual a 1 ó 2, y m¹ es un número entero igual a 1 ó 2, para obtener un primer producto.

El primer producto se pone en contacto con una composición de magnesio que contiene magnesio unido a un hidrocarbilo y magnesio unido a un óxido de hidrocarbilo y que tiene la fórmula empírica (III)



en la que cada R² igual o diferente es un alquilo C₁-C₂₀, cada R³ igual o diferente es un alquilo C₁-C₂₀ que contiene un heteroelemento, y n² está entre 0,01 y 1,99, para obtener un segundo producto.

A continuación, el segundo producto se pone en contacto con un compuesto de haluro de titanio de fórmula (IV)



en la que cada R⁴ igual o diferente es un alquilo C₁-C₂₀, cada X² igual o diferente es un halógeno, n³ es 0 ó un número entero entre 1 y 3, y Ti es titanio tetravalente.

Según la realización, el soporte es preferiblemente de sílica. El haluro de magnesio de fórmula (I) es preferiblemente un dihaluro de magnesio, más preferiblemente dicloruro de magnesio. El haluro de alquilmetal de fórmula (II) es preferiblemente un dicloruro de alquilaluminio, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio (EADC). Además, la composición que contiene magnesio unido a un hidrocarbilo y magnesio unido a un óxido de hidrocarbilo y que tiene la fórmula empírica (III) es el producto de contacto de un dialquilmagnesio y un alcohol, siendo el dialquilmagnesio preferiblemente dibutilmagnesio, butiletilmagnesio o butiloctilmagnesio y el alcohol siendo preferiblemente 2-etilhexanol o 2-propilhexanol. El compuesto de haluro de titanio de fórmula (IV) es más preferiblemente tetracloruro de titanio.

También es posible utilizar dicho compuesto de haluro de alquilmetal de fórmula (II), completa o parcialmente, como cocatalizador. Sin embargo, es preferible añadir a la mezcla de polimerización un cocatalizador de fórmula (V)

ES 2 232 125 T3



5 en la que R^6 es un alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente un alquilo C_1-C_{10} , más preferiblemente un alquilo C_2-C_6 , tal como etilo, X es un halógeno, preferiblemente cloro, n es de 1 a 3, más preferiblemente 2 ó 3, aún más preferiblemente 3.

10 Según otra realización preferida, el componente sólido del catalizador se ha preparado sobre un soporte de sílica que comprende dicloruro magnésico (A), poniendo en contacto, en primer lugar, el soporte con un compuesto de un haluro de alquilmetal (B), tal como dicloruro de etilaluminio, para formar un producto intermedio (C). A continuación, el producto intermedio (C) se pone en contacto con un compuesto de dialcóxido de magnesio (D), tal como el producto de reacción de 2-etil-1-hexanol y BOMAG-A (butiloctilmagnesio) en una proporción molar en el área de 1,83:1, para formar un producto intermedio (E). A continuación, el producto intermedio (E) se pone en contacto con un compuesto de haluro de titanio (F), tal como tetracloruro de titanio, para formar un componente sólido del catalizador de polimerización. A continuación, el componente sólido del catalizador se pone en contacto con un cocatalizador de organoaluminio adecuado, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, trioctilaluminio o dietilaluminio, para formar el catalizador activo de polimerización.

Mezclado y composición

20 El polímero obtenido en el reactor está en forma de polvo. Generalmente, los sopladores de películas no son capaces de utilizar el polímero en forma de polvo. Por tanto, el polvo se transforma en pelets en una etapa de composición, en la que el polímero se mezcla en primer lugar con aditivos, tales como antioxidantes y estabilizantes de proceso, a continuación se homogeneiza fundido en una extrusora y finalmente se peletiza.

25 La extrusora utilizada en la composición puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica. Puede ser una extrusora de un solo husillo que contiene sólo un husillo o una extrusora de doble husillo que contiene dos husillos paralelos, o una combinación de éstas. Preferiblemente se utiliza una extrusora de doble husillo.

30 La extrusora de doble husillo puede ser de tipo corrotante, o bien contrarrotante. En una extrusora de doble husillo corrotante los husillos rotan en la misma dirección mientras que en una extrusora de doble husillo contrarrotante, los husillos rotan en direcciones opuestas.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la presente invención:

35 *Descripción de los métodos analíticos*

Caída de dardo

40 La caída de dardo se mide utilizando el método ISO 7765-1. Un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro se deja caer desde una altura de 0,66 m sobre una película sujeta por encima de una cavidad. Si la muestra falla, el peso del dardo disminuye y si no falla, el peso aumenta. Se necesitan probar, como mínimo, 20 muestras. Se calcula un peso resultante del fallo del 50% de las muestras.

Resistencia a la tracción en la fluencia

45 La resistencia a la tracción en la fluencia se obtiene a partir de un experimento de tracción. El experimento se lleva a cabo según el método ISO 1184. La muestra se extiende a lo largo de su eje mayor a una velocidad constante.

Módulo secante

50 El módulo secante al 1% de elongación también se obtiene a partir de una prueba de tracción. El valor es la proporción entre la tensión y la deformación al 1% de deformación en la curva de tensión-deformación.

Resistencia al desgarro

55 La resistencia al desgarro se mide utilizando el método ISO 6383. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide utilizando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por gravedad a través de un arco desgarrando la muestra a partir de una rendija precortada. La muestra se sujeta por un lado con el péndulo y por el otro lado con un miembro estacionario. La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para desgarrar la muestra.

Recuento de geles

60 Método de barrido: El recuento de geles en los Ejemplos 8 a 13 se determinó utilizando un escáner de geles. Una muestra de película de una medida estándar (A4) se colocó en el escáner que clasificaba los geles en tres categorías según su tamaño: entre 0,1 mm y 0,3 mm, entre 0,3 mm y 0,7 mm y mayores de 0,7 mm. A continuación, se recalcularon los números para indicar el número de geles por metro cuadrado en cada categoría.

ES 2 232 125 T3

Método manual: El recuento de geles en los Ejemplos 14 a 19 se determinó de manera manual. La muestra de película (de tamaño A4) se examinó bajo una luz polarizada. A continuación, se marcaron los geles y se contaron. El número de geles por tamaño A4 se dio entonces como resultado.

5 *Medidas reológicas*

La reología de los polímeros se ha determinado utilizando un Reómetro Dinámico Rheometrics RDA II. Las medidas se han llevado a cabo a una temperatura de 190°C bajo atmósfera de nitrógeno. Las medidas proporcionan el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') junto con el valor absoluto de la viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω) o el valor absoluto del módulo complejo (G^*).

$$\eta^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}/\omega$$

$$15 \quad G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}$$

Según la regla de Cox-Merz, la función de la viscosidad compleja, $\eta^*(\omega)$, es la misma que la función de la viscosidad convencional (viscosidad en función de la velocidad de cizalla), si la frecuencia se toma en rad/s. Si esta ecuación empírica es válida, el valor absoluto del módulo complejo corresponde al esfuerzo de cizalla en medidas de viscosidad convencionales (es decir, en estado estacionario). Esto significa que la función $\eta^*(G^*)$ es igual que la viscosidad como una función del esfuerzo de cizalla.

En el presente método, la viscosidad a un esfuerzo de cizalla bajo o η^* a una G^* baja (la cual sirve como una aproximación de la llamada viscosidad cero) se utiliza como una medida del peso molecular promedio. Por otro lado, la pseudoplasticidad, es decir, la disminución de la viscosidad con G^* , se hace más pronunciada cuanto más ancha es la distribución de pesos moleculares. Esta propiedad se puede aproximar mediante la definición de un llamado índice de pseudoplasticidad, SHI, como una proporción de viscosidades a dos esfuerzos de cizalla diferentes. En los siguientes ejemplos se han utilizado esfuerzos de cizalla (o G^*) de 5 kPa y 300 kPa. De este modo:

$$30 \quad SHI_{5/300} = \eta^*_{5} / \eta^*_{300}$$

en la que

35 η^*_{5} es la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y

η^*_{300} es la viscosidad compleja a $G^* = 300$ kPa

40 Tal y como se mencionó anteriormente, la función del módulo de almacenamiento, $G'(\omega)$, y la función del módulo de pérdida, $G''(\omega)$, se obtienen como funciones primarias a partir de medidas dinámicas. El valor del módulo de almacenamiento a un valor específico del módulo de pérdida aumenta con la anchura de la distribución de pesos moleculares. Sin embargo, esta cantidad depende bastante de la forma de la distribución de pesos moleculares del polímero. En los ejemplos se utiliza el valor de G' a $G'' = 5$ kPa.

45 *Volátiles*

La volatilidad del polietileno se determina calentando una cantidad pesada de polímero a 105°C durante 30 minutos. A continuación, la muestra se pesa de nuevo y la reducción de peso se registra como el contenido de volátiles.

50 Ejemplo de referencia 1

Se analizó un material disponible comercialmente, vendido bajo el nombre comercial de Hostalen GM 9240 HT, de un proceso en reactor de emulsión dual. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

55 Ejemplo de referencia 2

Se analizó otro material disponible comercialmente, vendido bajo el nombre comercial de HE6991, de un proceso en reactor de emulsión dual. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60 Ejemplo 1

Catalizador de polimerización

65 1. Preparación de un complejo

Se añadieron lentamente 8,6 g (66,4 mmol) de 2-etil-1-hexanol a 27,8 g (33,2 mmol) de butiloxilomagnesio del 19,9%. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 35°C. Este complejo se utilizó en la siguiente preparación

ES 2 232 125 T3

del catalizador. La proporción entre 2-etil-1-hexanol y butiloctilmagnesio fue de 2:1.

2. Preparación del catalizador

5 Se añadieron 3,7 g (1,0 mmol/g soporte) de EADC del 20% a 5,9 g de soporte Sylopol 5510 sílica/MgCl₂ y la mezcla se agitó durante una hora a 30°C. Se añadieron 5,7 g (0,9 mmol/g soporte) del complejo preparado en el párrafo anterior y la mezcla se agitó durante 5 horas a 45°C. Se añadieron 0,6 g (0,55 mmol/g soporte) de TiCl₄ y la mezcla se agitó durante 5 horas a 45°C. El catalizador se secó a 45-80°C durante 3 horas.

10 Ejemplo 2

Una planta comercial que comprendía un reactor tubular y un reactor de fase gaseosa funcionó de manera que se introdujo etileno, propano diluyente e hidrógeno en un reactor tubular junto con el catalizador preparado según el Ejemplo 1. La temperatura de funcionamiento del reactor fue de 95°C y la presión de 60 bares. Se produjo homopolímero de etileno a una velocidad de 7 toneladas por hora y la MFR₂ del polímero después del reactor tubular fue de 400 g/10 min. De este modo, el componente de peso molecular bajo se fabricó en el reactor tubular. La densidad del polímero no se midió, pero la experiencia previa ha indicado que un homopolímero de esta MFR tiene una densidad de, aproximadamente, 974 kg/m³. La emulsión de polímero se extrajo del reactor y se introdujo en una etapa de separación en la que se eliminaron los hidrocarburos del polímero. El polímero que contenía el catalizador activo se transfirió a un reactor de fase gaseosa, en el que se añadió etileno, hidrógeno y comonomero de 1-buteno adicionales. De este modo, la polimerización continuó para producir el componente de peso molecular elevado, de manera que se produjo una composición de polímero con una densidad de 946 kg/m³ y una MFR₂₁ de 6,3 g/10 min. El polímero se extrajo del reactor de fase gaseosa a una velocidad de 16 toneladas por hora. El polímero se peletizó utilizando una extrusora de doble husillo corrotante y se analizó. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1. Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 2.

Ejemplos 3 y 4

Los ejemplos 3 y 4 se llevaron a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 2, con la excepción de que el material se produjo en una planta piloto. La velocidad de producción en el reactor tubular fue de 35 kg/h y el polímero se extrajo del reactor de fase gaseosa a una velocidad de 80 kg/h. El material se peletizó con una extrusora de doble husillo corrotante y se analizó. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 2.

35 Ejemplo 5

El ejemplo 5 se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3, con la excepción de que se utilizó un catalizador no soportado. El catalizador estaba basado en MgCl₂ y TiCl₄, vendido bajo el nombre comercial de Lynx 760 por Mallinkrodt. La velocidad de producción en el reactor tubular fue de 35 kg/h y el polímero se extrajo del reactor de fase gaseosa a una velocidad de 80 kg/h. El material se peletizó con una extrusora de doble husillo corrotante y se analizó. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

45 El ejemplo 6 se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3, con la excepción de que se utilizó un catalizador soportado, vendido bajo el nombre comercial de XPO5002 (Grace). La velocidad de producción en el reactor tubular fue de 35 kg/h y el polímero se extrajo a una velocidad de 80 kg/h. El material se peletizó con una extrusora de doble husillo corrotante y se analizó. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 2.

50 Ejemplo 7

La planta comercial descrita en el Ejemplo 2 funcionó según el Ejemplo 2, con la excepción de que se utilizó un catalizador diferente, preparado según la Solicitud de Patente PCT No. WO95/35323. A continuación, se estabilizó el polímero y se compuso utilizando una extrusora de doble husillo contrarrotante. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos 1 y 2

60 Los ejemplos comparativos 1 y 2 se llevaron a cabo de manera similar a la del Ejemplo 3, con la excepción de que el material se produjo en presencia de un catalizador preparado según el Ejemplo 3 de la solicitud PCT No. WO95/35323. Los datos del proceso se muestran en la Tabla 1 y los resultados de los análisis en la Tabla 2.

65

ES 2 232 125 T3

TABLA 1

Ejemplo	E2	E3	E4	E5	E6	E7	CE1	CE2
H ₂ /C ₂ , reactor tubular mol/kmol	N/A	595	543	834	736	374	N/A	N/A
C ₄ /C ₂ , reactor tubular mol/kmol	N/A	24	-	-	-	-	N/A	N/A
Densidad, reactor tubular kg/m ³	N/A	971	973	973	971	973	975	975
MFR ₂ , reactor tubular g/10 min	460	490	650	600	310	720	1160	1180
H ₂ /C ₂ , reactor de fase gaseosa mol/kmol	29	25	27	40	48	22	16	16
C ₄ /C ₂ , reactor de fase gaseosa mol/kmol	N/A	114	177	168	171	160	N/A	N/A
División reactor tubular/reactor de fase gaseosa	42/58	42/58	42/58	42/58	42/58	42/58	47/53	47/53
MFR ₂₁ g/10 min	6,3	5,6	6,3	6,3	5,6	5,9	9,3	9,5
Densidad kg/m ³	947	946	946	945	944	946	950	950

TABLA 2

Ejemplo	RE1	RE2	E2	E3	E4	E5	E6	E7	CE1	CE2
MFR ₂₁ , g/10 min	5,6	7,2	6,3	5,6	6,3		5,6	12,3	9,3	9,5
Densidad, kg/m ³	944	948	947	946	946	945	944	948	950	950
η_{5kPa} (kPa·s)	408	186	152	238	200	186	221	124,8	370,8	129,1
SHI _{5/300}	144	114	70	92	90	72	73	58	230	81
G' _{5kPa} (Pa)	4110	3290	2910	3250	3210	2640	2880	2281	4576	2586

40 Ejemplos 8-13

Los materiales de los Ejemplos 2 a 7 se soplaron en una película en una línea de películas Collin con un diámetro de matriz de 30 mm y una abertura de matriz de 0,75 mm. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

45 Ejemplos comparativos 3 y 4

Los materiales de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se soplaron en una película en una línea Collin con un diámetro de matriz de 30 mm y una abertura de matriz de 0,75 mm. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	RE3	E8	E9	E10	E11	E12	E13	CE3	CE4
Geles 0,1-0,3	378	365	126	363	275	215	200	N/A	N/A
Geles 0,3-0,7	0	22	0	0	7	7	15	N/A	N/A
Geles > 0,7	0	0	0	0	0	0	0	N/A	N/A
Geles n/A4	N/A	60	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	400	130
Caida de dardo, g	244	254	321	326	266	540	185	<20	212
Fractura del fundido	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Alguna	Ninguna	Sí	Sí

ES 2 232 125 T3

Ejemplos 14 a 19

Los materiales de los Ejemplos 2 a 7 se soplaron en una película en una línea de películas Alpine con un diámetro de matriz de 160 mm y una abertura de matriz de 1,5 mm. La proporción de "blow-up" (BUR) fue 4 y la altura de la línea de enfriamiento fue igual a 8 veces el diámetro de la matriz (DD). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo	RE4	E14	E15	E16	E17	E18	E19
Geles	5	56	50	50	5	20	25
Caida de dardo, g	280	225	260	340	360	400	190
Desgarro (MD), N	0,12	0,08	0,12	0,27	0,11	0,11	0,11
Desgarro (TD), N		1,07	0,93	0,91	1,03	0,90	2,5
Cuello, mm	110	140	128	133	150	130	143
Fractura del fundido	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Alguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna

Tal como es evidente a partir de los resultados anteriores, a partir de los presentes materiales de HDPE se pueden producir películas sopladas con buenas propiedades mecánicas y buena apariencia.

Ejemplo 20

El nivel de volátiles en el producto peletizado preparado según el Ejemplo de Referencia 2 fue de 500 a 800 ppm. Por el contrario, el nivel de volátiles en el producto peletizado preparado según el Ejemplo 2 se ha medido dos veces, siendo el promedio de las medidas de 180 ppm.

ES 2 232 125 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de HDPE bimodal para fabricar películas, que comprende, como mínimo, un componente de polietileno que tiene un peso molecular relativamente bajo y otro componente de polietileno que tiene un peso molecular relativamente elevado, **caracterizada** porque la composición tiene un índice de pseudoplasticidad definido por la relación:

$$SHI_{5/300} \leq 0,00014\eta_{5kPa} + 78$$

10

en la que

η_{5kPa} es la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y

15

$SHI_{5/300}$ es la proporción entre la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y la viscosidad compleja a $G^* = 300$ kPa.

2. Composición, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la composición cumple

20

$$G'_{5kPa} \geq 28 \cdot SHI_{5/300} + 425$$

en la que

25

G'_{5kPa} es el módulo de almacenamiento medido en el punto en el que el módulo de pérdida tiene un valor de 5kPa.

3. Composición, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de polietileno de peso molecular bajo tiene una densidad superior a 960 kg/m³ y la composición tiene una densidad de 940 a 965 kg/m³ y una MFR₂₁ de 3 a 50.

30

4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene, aproximadamente, de un 50 a un 70% en peso del componente de polímero de peso molecular elevado y de un 30 a un 50% del componente de polímero de peso molecular bajo.

35

5. Composición, según la reivindicación 1, en la que la composición contiene hasta un 5% de un comonómero seleccionado del grupo de 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno y mezclas de los mismos, y el componente de peso molecular bajo contiene menos de un 1% de comonómero.

40

6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cantidad de volátiles es inferior a 500 ppm, preferiblemente inferior a, aproximadamente, 300 ppm.

45

7. Proceso para la producción de composiciones de polietileno en presencia de un sistema catalizador de polimerización de etileno en una secuencia de reacciones multietapa de etapas de polimerización sucesivas, como mínimo, una de las cuales es una etapa de polimerización en fase gaseosa, que funciona con diferentes cantidades de hidrógeno y comonómeros para producir una parte de peso molecular elevado en una de las etapas de polimerización y una parte de peso molecular bajo en la otra, produciendo el 35-45% en peso del polímero en condiciones que proporcionan un componente de peso molecular bajo, con el fin de proporcionar un polietileno de alta densidad bimodal con una parte de peso molecular bajo con una densidad superior a 960 kg/m³ y una MFR₂ de 100 g/10 min o más y una parte de peso molecular elevado, teniendo la composición una densidad de 940-965 kg/m³ y una MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min.

50

8. Proceso, según la reivindicación 7, que comprende

55

- someter etileno, opcionalmente, hidrógeno y comonómeros a una primera reacción de polimerización o copolimerización en un primer reactor o zona de reacción para producir un polímero que tiene una MFR₂ de 100 g/10 min, o más,

60

- recuperar el primer producto de polimerización de la primera zona de reacción,

- introducir el primer producto de polimerización en un segundo reactor o zona de reacción,

- introducir etileno adicional y, opcionalmente, hidrógeno y/o comonómeros en la segunda zona de reacción,

65

- someter el etileno adicional y, opcionalmente, hidrógeno y/o monómero(s) adicionales a una segunda reacción de polimerización en presencia del primer producto de polimerización para producir un segundo producto de polimerización que tiene una MFR₂₁ inferior a 50 g/10 min, y

- recuperar el producto combinado de la polimerización de la segunda zona de reacción.

ES 2 232 125 T3

9. Proceso, según la reivindicación 8, llevado a cabo en una cascada de reactores de polimerización que comprende un reactor tubular y un reactor de fase gaseosa, en este orden.

10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el componente de peso molecular elevado se produce en el reactor de fase gaseosa, que comprende la adición de hidrógeno en el reactor de fase gaseosa en una proporción de hidrógeno a etileno inferior a 100 mol/kmol, preferiblemente inferior a 50 mol/kmol, y la introducción de un comonomero en una cantidad suficiente para conseguir una proporción entre comonomero y etileno inferior a 300 mol/kmol, preferiblemente inferior a 200 mol/kmol.

11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el polímero de peso molecular bajo se produce en el reactor de fase gaseosa, que comprende la introducción de hidrógeno en el reactor de fase gaseosa en una proporción de hidrógeno a etileno de 500 a 3000 mol/kmol, preferiblemente entre 1000 y 2500 mol/kmol, y la introducción de un comonomero en una cantidad suficiente para conseguir una proporción de comonomero a etileno inferior a 30 mol/kmol.

12. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el polímero de peso molecular bajo se produce en un reactor de emulsión, que comprende la introducción de hidrógeno en el reactor de emulsión en una proporción de, como mínimo, 100 mol H₂/kmol de etileno, preferiblemente 300-600 mol H₂/kmol etileno, y la adición de comonomero en una cantidad suficiente para conseguir una proporción de comonomero a etileno inferior a 200 mol/kmol.

13. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el componente de peso molecular elevado se produce en un reactor tubular, que comprende la introducción de hidrógeno en el reactor de emulsión en una proporción entre hidrógeno y etileno inferior a 50 mol/kmol, preferiblemente inferior a 20 mol/kmol, y la introducción de un comonomero en una cantidad suficiente para conseguir una proporción de comonomero a etileno inferior a 400 mol/kmol, preferiblemente inferior a 250 mol/kmol.

14. Proceso para la producción de películas de polietileno de alta densidad, que comprende

- la producción de composiciones de polietileno en presencia de un sistema catalizador de polimerización de etileno en una secuencia de reacciones multietapa de etapas de polimerización sucesivas, como mínimo, una de las cuales es una etapa de polimerización en fase gaseosa, que funciona con diferentes cantidades de hidrógeno y comonomeros para producir una parte de peso molecular elevado en una de las etapas de polimerización y una parte de peso molecular bajo en la otra, produciendo el 35-45% en peso del polímero en condiciones que proporcionan un componente de peso molecular bajo, con el fin de proporcionar un polietileno de alta densidad bimodal con una parte de peso molecular bajo con una densidad superior a 960 kg/m³ y una MFR₂ de 100 g/10 min o más y una parte de peso molecular elevado, teniendo la composición una densidad de 940-965 kg/m³ y una MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min.

- el soplado de dicha composición de polietileno en una película.

15. Proceso, según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la composición de polietileno se compone y se peletiza antes de ser soplada en una película.

16. Proceso, según la reivindicación 14 ó 15, **caracterizado** porque el sistema catalizador utilizado se produce

- proporcionando un soporte que comprende un compuesto de haluro de magnesio de fórmula (I)



en la que cada R igual o diferente es un alquilo C₁-C₂₀ o un aralquilo C₇-C₂₆, cada X igual o diferente es un halógeno y n es un número entero igual a 1 ó 2,

- poniendo en contacto el soporte que comprende un compuesto de haluro de magnesio que tiene la fórmula (I) con dicho compuesto de haluro de alquilmetal de fórmula (II)



en la que Me es B o Al, cada R¹ igual o diferente es un alquilo C₁-C₁₀, cada X¹ igual o diferente es un halógeno, n¹ es un número entero igual a 1 ó 2, y m¹ es un número entero igual a 1 ó 2, para obtener un primer producto,

- poniendo en contacto el primer producto con una composición de magnesio que contiene magnesio unido a un hidrocarbilo y magnesio unido a un óxido de hidrocarbilo y que tiene la fórmula empírica (III)



ES 2 232 125 T3

en la que cada R^2 igual o diferente es un alquilo C_1-C_{20} , cada R^3 igual o diferente es un alquilo C_1-C_{20} que contiene un heteroelemento, y n^2 está entre 0,01 y 1,99, para obtener un segundo producto,

- poniendo en contacto el segundo producto con un compuesto de haluro de titanio de fórmula (IV)



5

10

en la que cada R^4 igual o diferente es un alquilo C_1-C_{20} , cada X^2 igual o diferente es un halógeno, n^3 es 0 ó un número entero entre 1 y 3, y Ti es titanio tetravalente.

17. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado** porque la composición de polietileno muestra un contenido de volátiles inferior a 500 ppm, preferiblemente inferior a 300 ppm.

15

18. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado** porque la película obtenida muestra una caída de dardo superior a 200 g y un número de geles inferior a 50.

20

19. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, **caracterizado** porque se produce una película con un grosor de 5-30 μm .

20. Película de polietileno de alta densidad, que comprende una composición de polietileno bimodal que comprende, como mínimo, un componente de polietileno que tiene un peso molecular relativamente bajo y otro componente de polietileno que tiene un peso molecular relativamente elevado,

25

caracterizada porque la composición tiene un índice de pseudoplasticidad definido por:

$$SHI_{5/300} \leq 0,00014\eta_{5kPa} + 78$$

30

en la que

η_{5kPa} es la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y

$SHI_{5/300}$ es la proporción entre la viscosidad compleja a $G^* = 5$ kPa y la viscosidad compleja a $G^* = 300$ kPa.

35

21. Película, según la reivindicación 20, **caracterizada** porque muestra una caída de dardo superior a 200 g y un número de geles inferior a 50.

40

22. Película, según la reivindicación 20 ó 21, **caracterizada** porque el grosor de la película es de 5-30 μm .

45

50

55

60

65

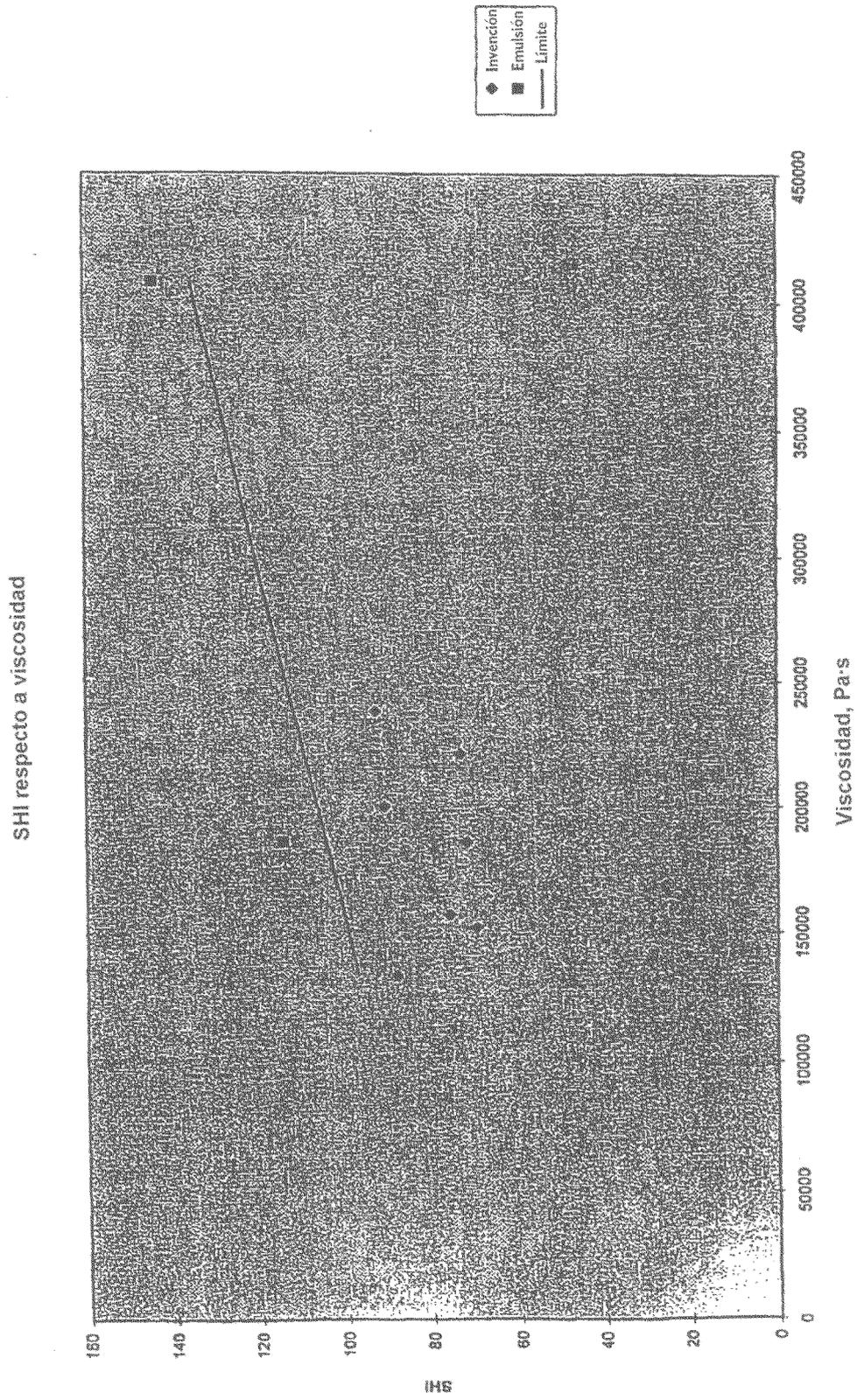


Fig. 1

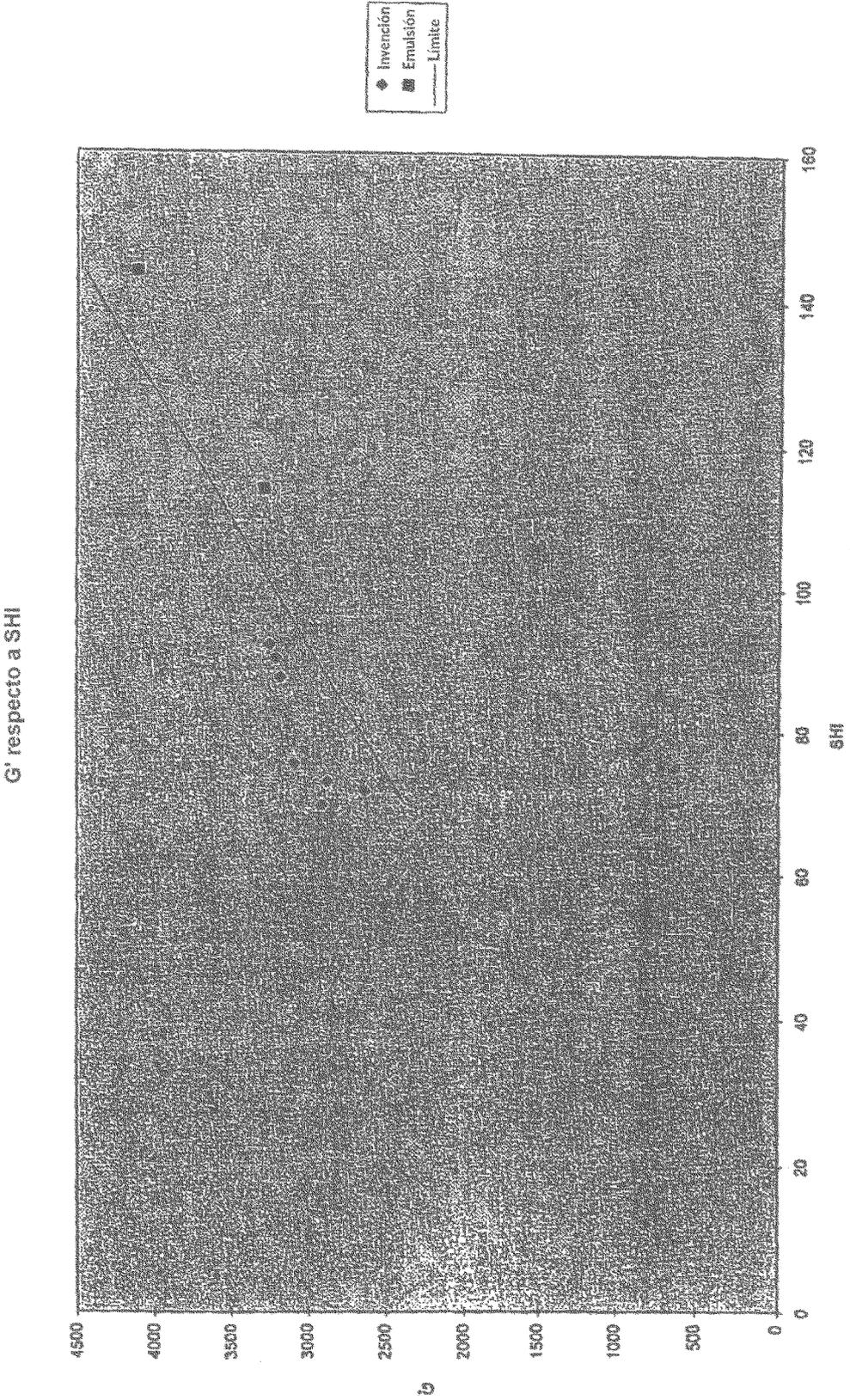


Fig. 2