

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 849**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08020023 .1**
96 Fecha de presentación: **17.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2186833**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Procedimiento multietapa para producir polietileno con formación de gel reducida**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
BOREALIS AG
WAGRAMERSTRASSE 17-19
1220 VIENNA, AT

72 Inventor/es:
Gustafsson, Bill;
Hätönen, Jari;
Skau, Karl Isak;
Rekonen, Petri y
Vahteri, Markku

74 Agente/Representante:
Temiño Cenicerros, Ignacio

ES 2 381 849 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

Procedimiento multietapa para producir polietileno con formación de gel reducida.

- 5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento multietapa para producir resinas de polietileno en una secuencia de reacción con al menos dos reactores de fase de suspensión y un reactor de fase gaseosa dispuestos en serie. Además, la solicitud se refiere a una composición polimérica multimodal que comprende una resina de polietileno que comprende dos fracciones homo- o copoliméricas de etileno de bajo peso molecular que tienen un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min y una fracción copolimérica de etileno de alto peso molecular, teniendo la resina de polietileno un
10 MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min y mostrando una alta homogeneidad medida en un ensayo de puntos blancos.

Generalmente, las propiedades de resistencia de las composiciones de polietileno dependen de su peso molecular. Cuanto mayor es el peso molecular, mayores son las propiedades de elasticidad, rigidez y deformación. En ciertas aplicaciones, como aplicaciones de películas, botellas, recubrimientos de cables y tuberías fabricados por extrusión
15 o mediante el moldeo por soplado de composiciones de polietileno que tienen una distribución de alto peso molecular combinado con una distribución de limitado peso molecular muestran malas propiedades de fluidez y una mala procesabilidad. Por lo tanto, se han sugerido diferentes enfoques para la fabricación de composiciones de polietileno con una amplia distribución del peso molecular.

20 Una manera de ampliar la distribución del peso molecular es mezclar fracciones de polietileno de alto y bajo peso molecular. Sin embargo, mediante el mezclado mecánico es difícil conseguir un producto con suficiente homogeneidad. Al aplicar el mezclado en la solución es necesario un equipo caro, por lo que estos procedimientos son antieconómicos o insatisfactorios.

25 Además, seleccionando los catalizadores de polimerización adecuados la ampliación de la distribución del peso molecular es bastante limitada. Además, aunque algunos catalizadores son capaces de producir una amplia distribución de peso molecular, su capacidad para producir resinas de polietileno que tengan un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y la procesabilidad es limitada, ya que los catalizadores normalmente no incorporan el comonomero o comonomeros selectivamente en las cadenas poliméricas que tienen el mayor peso molecular.

30 Se conocen procedimientos de dos fases para ampliar la distribución del peso molecular usando diferentes concentraciones de hidrógeno en las diferentes fases en los que en la primera fase se polimeriza una fracción polimérica en presencia de una alta concentración de hidrógeno y en la segunda fase en presencia de una baja concentración de hidrógeno, o viceversa. En el primer caso es necesario extraer las fases que no han reaccionado y
35 el hidrógeno después de la primera fase. En el último caso, los catalizadores Ziegler-Natta convencionales tienden a perder su estabilidad durante el progreso de la polimerización ya en la primera fase. La velocidad de polimerización, que es inicialmente alta, disminuye en el segundo reactor debido a la actividad reducida del catalizador y de la alta concentración de hidrógeno. En consecuencia, el tiempo de residencia en el segundo reactor se alarga mucho más que en la primera fase. En consecuencia, ha de usarse un reactor de mayor tamaño en la segunda fase, lo que
40 conduce a dificultades adicionales en el control de todo el procedimiento. Además, el comonomero que se usó en la primera fase de polimerización ha de eliminarse de la mezcla de reacción para que no se transfiera a las fases de polimerización posteriores.

Pueden usarse diferentes procedimientos de polimerización en los procedimientos multietapa. Procedimientos
45 multietapa conocidos son, por ejemplo, procedimientos de fase en suspensión-fase gaseosa, procedimientos de fase gaseosa-fase gaseosa o procedimientos de fase en suspensión-fase gaseosa. Se describe un ejemplo de polimerización de fase en suspensión-fase en suspensión en el documento EP 580 930 que describe dos reactores de bucle secuencial. Como ejemplos de procedimientos de polimerización de fase en suspensión-fase gaseosa se mencionan los documentos GB 1 532 231, US 4 309 521, US 4 368 304 y EP 517 868. La última publicación se
50 refiere a un procedimiento para fabricar una resina de polietileno multimodal que tiene una distribución de peso molecular bimodal y/o amplia en un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa dispuestos en serie. En la primera fase del reactor se suministran etileno, catalizador, cocatalizador, hidrocarburo inerte de bajo punto de ebullición y ventajosamente hidrógeno en un reactor de bucle para polimerizar una primera fracción de polietileno, siendo el tiempo de residencia en el reactor al menos 10 minutos, se separa al menos una cantidad esencial del medio de
55 reacción y la fracción polimérica se transfiere a uno o más reactores de fase gaseosa en los que la polimerización se completa en presencia de etileno, opcionalmente hidrógeno y/o comonomero.

En el documento EP 0 797 599 se describe un procedimiento de polimerización de tres etapas para producir resinas de polietileno multimodal en el que el polietileno bimodal con una amplia distribución del peso molecular se produce

en dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa conectado en serie. El primer reactor de bucle se refiere a un reactor de prepolimerización en el que se produce un polietileno en una cantidad del 1 al 20% en peso de la resina de polietileno final.

- 5 Los procedimientos multietapa descritos en los documentos EP 517 868 y EP 0 797 599 producen polvos de polietileno en los que la heterogeneidad es alta para algunos usos específicos debido a la distribución del tiempo de residencia de las partículas del catalizador en los reactores de bucle y los reactores de fase gaseosa, y esto puede afectar negativamente, por ejemplo, a las propiedades superficiales y otras propiedades de la composición polimérica.
- 10 El documento EP 1 655 339 A1 describe composiciones de polietileno multimodal con homogeneidad mejorada que se polimerizan en un procedimiento de polimerización de dos fases en presencia de un catalizador que tiene una actividad total de al menos 30 kg de polímero por g de catalizador.
- 15 Al componer las composiciones de polietileno multimodal, por ejemplo, para producir tuberías, aparecen los denominados "puntos blancos" en el material compuesto. Estos puntos blancos normalmente tienen un tamaño de por debajo de 10 a aproximadamente 50 micrómetros y consisten en partículas poliméricas de alto peso molecular que no se han dispersado apropiadamente en la composición. Además, al componer las composiciones poliméricas, por ejemplo, para la producción de películas a menudo aparecen partículas de gel con un tamaño de
- 20 aproximadamente 0,01 a 1 mm. Estas partículas de gel también consisten en partículas poliméricas de alto peso molecular que no se han dispersado adecuadamente y aparecen como heterogeneidades de deformación en la película finalizada. Aún adicionalmente, las heterogeneidades en las composiciones poliméricas multimodales también pueden aumentar la rugosidad de la superficie de los artículos producidos de la misma. Como un efecto secundario de la heterogeneidad inherente en las partículas de polvo de polietileno pueden aparecer problemas
- 25 operativos en el reactor de fase gaseosa, tales como la formación de trozos y puntos calientes.

Como una medida para la homogeneidad en las resinas multimodales puede aplicarse la prueba de la norma ISO 18553. Originariamente, la norma ISO 18553 es un procedimiento para clasificar puntos pigmentados, es decir, sirve para determinar cómo se dispersan los pigmentos en un polímero. Como la dispersión del pigmento depende de la

30 homogeneidad total del polímero porque las heterogeneidades del polímero no se colorean por el pigmento, también puede usarse la norma ISO 18553 como una medida para la homogeneidad de un polímero contando los puntos blancos no coloreados y clasificándolos de acuerdo con la norma ISO 18553.

Por tanto, es objeto de la presente solicitud proporcionar un procedimiento de polimerización que produzca resinas

35 de polietileno con homogeneidad mejorada que den como resultado un mejor funcionamiento del reactor de fase gaseosa y una formación de puntos blancos y de gel reducida en los materiales poliméricos finales.

La presente invención reside en descubrir que las resinas de polietileno con una dispersión de puntos blancos de

40 menos de 4,5 después de una sola etapa de composición pueden producirse mediante un procedimiento de polimerización multietapa en cascada en el que al menos dos reactores de fase en suspensión y al menos un reactor de fase gaseosa se disponen en serie. Se ha descubierto sorprendentemente que usando al menos dos reactores de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en serie mejora la homogeneidad del polímero por medio de la mejora de la distribución del tiempo de residencia de catalizador dando como resultado condiciones de funcionamiento del reactor de fase gaseosa mejoradas y resinas de polietileno con una formación de gel reducida.

45 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir composiciones de polietileno que comprenden

50 polimerizar resinas de polietileno en una reacción en cascada multietapa en la que las etapas de reacción se realizan en al menos dos reactores de fase en suspensión (A) y (B) y al menos un reactor de fase gaseosa (C) que se disponen en serie en cualquier orden en el que se polimerizan

en el reactor (A) una fracción homo- o copolimérica de etileno de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min,

55 en el reactor (B) una fracción homo- o copolimérica de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min, y

en el reactor (C) una fracción copolimérica de etileno de alto peso molecular, y

comprendiendo adicionalmente una etapa de composición después de la polimerización,

en el que la composición de polietileno final tiene un MFR_{21} de 3 a 50 g/10 min, determinándose los caudales de fusión de acuerdo con la norma ISO 1133.

5 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento continuo para preparar preferiblemente composiciones copoliméricas de etileno multimodal, preferiblemente en presencia de un sistema de catalizador adecuado en una reacción de polimerización multietapa, que comprende polimerizaciones de fase en suspensión y de fase gaseosa sucesivas seguidas de una etapa de composición. En una realización preferida la reacción multietapa en cascada consiste en dos reactores de fase en suspensión (A) y (B) y un reactor de fase gaseosa (C).

10

La reacción multietapa en cascada puede comprender más de 2 reactores de fase en suspensión y 1 reactor de fase gaseosa. Debido a consideraciones económicas actualmente se prefiere que el límite superior de los reactores de fase en solución sea 10 y de los reactores de fase gaseosa sea 5.

15 Normalmente, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (media en peso) para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes de la composición que consiste en. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consiste en sólo dos fracciones se denomina "bimodal".

20

La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción polimérica en peso en función de su peso molecular, de un polietileno multimodal de este tipo mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

25 Preferiblemente, las composiciones de polietileno finales producidas por el procedimiento de la invención son composiciones de polietileno multimodal, más preferiblemente composiciones de polietileno bimodal.

Como sistema de catalizador puede usarse cualquiera sistema de catalizador y opcionalmente de cocatalizador adecuado para polimerizar resinas de polietileno. Especialmente adecuados son los sistemas de catalizador Ziegler-

30 Natta y de metaloceno. En una realización preferida la polimerización se realiza en presencia de un catalizador Ziegler-Natta. El sistema de catalizador puede suministrarse en cualquier fase de polimerización, pero se suministra preferiblemente en la primera fase de polimerización. Más preferiblemente, el sistema de catalizador se suministra únicamente en la primera fase de polimerización. El catalizador puede transferirse en la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por lo tanto, es posible suspender el catalizador en un disolvente y

35 mantenerlo como una suspensión homogénea. Se prefiere especialmente usar aceite que tenga una viscosidad de 20 a 1500 mPa*s como diluyente, como se describe en el documento WO-A-2006/063771. También es posible mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y suministrar la pasta resultante en la zona de polimerización. Aún adicionalmente, es posible dejar el catalizador en reposo e introducir porciones del catalizador obtenido de este modo enlodado en la zona de polimerización de la manera que se describe, por ejemplo, en el

40

Los reactores en la reacción multietapa en cascada pueden disponerse en cualquier serie, por lo que la tercera etapa de reacción se realiza preferiblemente en el reactor (C). Se prefiere adicionalmente que la primera etapa de reacción se realice en el reactor (A). Además, la segunda etapa de reacción se realiza preferiblemente en el reactor

45

(B). En la realización más preferida se dispone una secuencia de reacción de tres etapas en la siguiente serie: La primera etapa de reacción se realiza en un reactor de fase en suspensión (A), la segunda etapa de reacción se realiza en el reactor de fase en solución (B) y la tercera etapa de reacción se realiza en el reactor de fase gaseosa (C).

50 En la polimerización de fase en suspensión, las partículas poliméricas formadas en la polimerización junto con el catalizador fragmentado y dispersado en las partículas, se suspenden en hidrocarburo líquido. La fase en suspensión se agita para posibilitar la transferencia de reactantes del fluido en las partículas.

La polimerización en al menos uno de los reactores de fase en suspensión (A) y (B), preferiblemente en ambos

55

reactores (A) y (B), normalmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo que se selecciona entre un grupo que comprende hidrocarburos C_3 a C_8 , tales como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, hexanos, tales como n-hexano, heptanos, octanos etc. o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es propano, que contiene posiblemente menos cantidades de

metano, etano y/o butano. El diluyente inerte puede ser el mismo o diferente en las diferentes etapas de polimerización.

- El contenido de etileno en la fase líquida de la suspensión en al menos uno de los reactores de fase en suspensión (A) y (B), preferiblemente en ambos reactores (A) y (B) puede ser del 2 a 50% en moles, preferiblemente del 3 al 20% en moles, y en particular del 5 al 15% en moles. El beneficio de tener una alta concentración de etileno es que la productividad del catalizador aumenta, pero el inconveniente es que entonces ha de reciclarse más etileno que si la concentración fuera inferior.
- 10 La temperatura en la polimerización de fase en suspensión en al menos uno de los reactores de fase en suspensión (A) y (B), preferiblemente en ambos reactores (A) y (B) es típicamente de 50 a 115 °C, preferiblemente de 60 a 110 °C y en particular de 70 a 100 °C. La presión es típicamente de 1 a 150 bar, preferiblemente de 1 a 100 bar en al menos uno de los reactores (A) y (B), preferiblemente en ambos reactores (A) y (B).
- 15 La polimerización de fase en suspensión en al menos uno de los reactores de fase en suspensión (A) y (B), preferiblemente en ambos reactores (A) y (B) puede realizarse en cualquier reactor conocido usado para la polimerización de fase en suspensión. Dichos reactores incluyen un reactor continuo de depósito agitado y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en un reactor de bucle. En dichos reactores la suspensión circula con una alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada usando una bomba de circulación. Se conocen generalmente reactores de bucle en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4.582.816, US-A-3.405.109, US-A-3.324.093, EP-A-479 186 y US-A-5.391.654.

A menudo es conveniente realizar la polimerización de fase en suspensión por encima de la temperatura y la presión críticas de la mezcla líquida. Dichas operaciones se describen en el documento US-A-5.391.654. En una operación de este tipo la temperatura es típicamente al menos 85 °C, preferiblemente al menos 90 °C. Además, la temperatura típicamente es inferior a 110 °C, preferiblemente es inferior a 105 °C. La presión en estas condiciones es típicamente al menos 40 bar, preferiblemente al menos 50 bar. Además, la presión típicamente es inferior a 150 bar, preferiblemente inferior a 100 bar. En una realización preferida al menos una etapa de polimerización, preferiblemente todas las etapas de polimerización en los reactores de fase en suspensión (A) y (B), se realizan en condiciones supercríticas, por lo que temperatura de la reacción y la presión de la reacción están por encima de los puntos críticos equivalentes de la mezcla formada por el medio hidrocarburo, el monómero, hidrógeno y un comonómero óptico y la temperatura de polimerización es menor que la temperatura de fusión del polímero formado.

Se prefiere que la temperatura y la presión de la reacción en los reactores de fase en suspensión (A) y (B), no difieran más del 10%, preferiblemente del 0% al 9%.

La suspensión puede extraerse de al menos uno de los reactores de fase en suspensión, preferiblemente de todos los reactores de fase en suspensión de forma continua o intermitente. Un modo preferido de extracción intermitente es el uso de patas de sedimentación, donde se deja que la suspensión se concentre antes de extraer un lote de la suspensión concentrada del reactor. Se describe el uso de patas de sedimentación, entre otros, en los documentos US-A-3.374.211, US-A-3.242.150 y EP-A-1 310 295. La extracción continua se describe, entre otros, en los documentos EP-A-891 990, EP-A-1 415 999, EP-A-1 591 460 y WO-A-2007/025640. La extracción continua se combina ventajosamente con un procedimiento de concentración adecuado que se describe en los documentos EP-A-1 415 999 y EP-A-1 591 460.

Las patas de sedimentación se usan para concentrar la suspensión que se extrae del reactor. Por lo tanto, la corriente extraída contiene más polímero por volumen que la suspensión del reactor de media. Esto tiene la ventaja de que ha de reciclarse menos líquido de vuelta al reactor y, de este modo, el coste del equipo es inferior. En plantas a escala comercial el líquido que se extrae con el polímero se evapora en un tanque de venteo y desde éste se comprime con un compresor y se recicla en el reactor de fase en suspensión.

Sin embargo, las patas de sedimentación extraen el polímero de forma intermitente. Esto provoca que la presión y también otras variables en el reactor fluctúen con el periodo de la extracción. Además, la capacidad de extracción es limitada y depende del tamaño y el número de patas de sedimentación. Para superar estas desventajas a menudo se prefiere la extracción continua.

Por otro lado, la extracción continua tiene el problema de que típicamente extrae el polímero en la misma concentración que está presente en el reactor. Para reducir la cantidad de hidrocarburos que se van a comprimir la salida continua se combina ventajosamente con un dispositivo de concentración adecuado, tal como un hidrociclón o

tamiz, como se describe en los documentos EP-A-1 415 999 y EP-A-1 591 460. Después, la corriente enriquecida con polímeros se canaliza para dar un destello y la corriente pobre en polímero regresa directamente al reactor.

En el reactor (A) se polimeriza una fracción de polietileno con un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min, preferiblemente de 200 a 1000 g/10 min, mucho más preferiblemente de 300 a 800 g/10 min.

Para ajustar el MFR₂ de la fracción de polietileno polimerizada en el reactor (A) se introduce preferiblemente hidrógeno en el reactor. El hidrógeno suministrado se ajusta preferiblemente al suministro de etileno con el fin de cumplir una proporción de hidrógeno con respecto al etileno en el reactor (A) de 250 a 1000 mol/kmol, más preferiblemente de 500 a 800 mol/kmol.

En el reactor (B) se polimeriza una fracción de polietileno con un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min, preferiblemente de 150 a 1000 g/10 min, mucho más preferiblemente de 200 a 600 g/10 min.

15 Para ajustar el MFR₂ de la fracción de polietileno polimerizada en el reactor (B) se introduce preferiblemente hidrógeno en el reactor. El suministro de hidrógeno se ajusta preferiblemente al suministro de etileno con el fin de cumplir una proporción de hidrógeno con respecto al etileno en el reactor (B) de 250 a 1000 mol/kmol, más preferiblemente de 500 a 800 mol/kmol.

20 Se prefiere que la relación de los caudales de fusión de las fracciones homo- o copoliméricas de etileno producidas en los reactores (A) y (B) esté dentro del siguiente intervalo:

$$0,1 \leq (\text{MFR}_2 (\text{A})/\text{MFR}_2 (\text{B})) \leq 10.$$

25 Más preferiblemente, los caudales de fusión de las fracciones homo- o copoliméricas de etileno producidas en los reactores (A) y (B) están dentro del siguiente intervalo:

$$0,5 \leq (\text{MFR}_2 (\text{A})/\text{MFR}_2 (\text{B})) \leq 5.$$

30 La fracción de polietileno producida en el reactor (A) puede ser una fracción homo- o copolimérica de etileno. Si se polimeriza un copolímero los comonomeros se seleccionan preferiblemente entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno sus mezclas. En una realización preferida en el reactor (A) se polimeriza un homopolímero de etileno para que no se suministre comonomero a esta fase de reacción.

35 El tiempo de residencia y la temperatura de polimerización en el reactor (A) se ajustan así para polimerizar una fracción homo- o copolimérica de etileno típicamente en una cantidad del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 15 al 25% en peso de la resina de polietileno total.

En una realización preferida, la fracción polimérica producida en un reactor de fase en suspensión (A) se transfiere a un reactor de fase en suspensión (B).

Además, la fracción de polietileno producida en el reactor (B) puede ser una fracción homo- o copolimérica de etileno. Si se polimeriza un copolímero los comonomeros se seleccionan preferiblemente entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno sus mezclas. El comonomero seleccionado en las fases de reactor (A) y (B) puede ser el mismo o diferente. En una realización preferida en el reactor (B) un homopolímero de etileno se polimeriza para que no se suministre comonomero a esta fase de reacción.

En el reactor (B) el tiempo de residencia y la temperatura de polimerización se ajustan así para polimerizar una fracción homo- o copolimérica de etileno típicamente en una cantidad del 15 al 40% en peso, preferiblemente del 20 al 35% en peso de la resina de polietileno total.

En comparación con los procesos mutietapa descritos en los documentos EP 517 868 y EP 0 797 599, la única fase de polimerización de fase en suspensión que produce hasta el 50% en peso del polietileno total se divide en al menos dos fases de polimerización de fase en suspensión diferentes, en las que se polimeriza preferiblemente una cantidad combinada de homo- o copolímero de etileno de bajo peso molecular de al menos el 53% en peso, más preferiblemente de al menos el 55% en peso, pero preferiblemente no más del 70% en peso, más preferiblemente no más del 65% en peso de la resina de polietileno total. Esta división provoca una mejora en el tiempo de residencia de las partículas de catalizador en las fases en fase de suspensión que da como resultado sorprendentemente una mejor homogeneidad del producto de polietileno final.

La fracción polimérica producida en los reactores de fase en suspensión secuenciales se transfiere preferiblemente a al menos un reactor de fase gaseosa (C).

- 5 En un reactor de fase gaseosa de lecho fluido se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas de movimiento ascendente. El reactor típicamente contiene un lecho fluido que comprende las partículas poliméricas en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de la cuadrícula de fluidización.
- 10 El lecho polimérico se fluidiza con la ayuda de un gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, eventualmente uno o varios comonómeros, eventualmente controladores del crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y eventualmente un gas inerte. Por consiguiente, el gas inerte puede ser el mismo o diferente que el gas inerte usado en los reactores de fase en suspensión (A) o (B). El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para garantizar que el flujo de gas se distribuye de forma uniforme por el área superficial en sección transversal de la cámara de entrada la tubería de entrada puede estar equipada con un elemento de división de flujo como se conoce en la técnica, por ejemplo, los documentos US-A-4.933.149 y EP-A-684 871.

Desde la cámara de entrada el flujo de gas pasa hacia arriba a través de la cuadrícula de fluidización en el lecho fluido. El propósito de la cuadrícula de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área en sección transversal del lecho. A veces, la cuadrícula de fluidización puede disponerse para establecer una corriente de gas de barrido a lo largo de las paredes del reactor, como se describe en el documento WO-A-2005/087261. Se describen otros tipos de cuadrículas de fluidización, entre otros, en los documentos US-A-4.578.879, EP 600 414 y EP-A-721 798. Se proporciona una visión general en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluido. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluido, de lo contrario no ocurriría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser inferior que la velocidad de inicio del transporte neumático, de lo contrario todo el lecho entraría con el gas de fluidización. La velocidad de fluidización mínima y la velocidad de inicio del transporte neumático pueden calcularse cuando se conocen las características de las partículas usando técnicas de ingeniería habituales. Se proporciona una visión general, entre otros, en Geldart: Gas Fluidisation Technology, J. Wiley & Sons, 1996.

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

Después, el gas de fluidización que no ha reaccionado se retira de la parte superior del reactor, 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 del producto. Generalmente, se conoce como analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para analizar la constante de la composición. La composición real se determina por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

Después de esto el gas se enfría en un intercambiador térmico para extraer el calor de la reacción. El gas se enfría a una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente a causa de la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que una parte de éste se condense. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción se vaporizan. Después, el calor de vaporización contribuye a la eliminación del calor de la reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se describen variaciones de éste, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4.543.399, EP-A-699 213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas reciclada, como se describe en el documento EP-A-696 293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como propano, n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan al menos parcialmente en el refrigerador.

El producto polimérico puede extraerse del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También pueden usarse combinaciones de estos procedimientos. La extracción continua se describe, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. La extracción intermitente se describe, entre otros, en los documentos US-A-4.621.952, EP-A-188 125, EP-A-250 169 y EP-A-579 426.

La parte superior de al menos un reactor de fase gaseosa puede incluir una zona denominada de separación. En una zona de este tipo el diámetro del reactor aumenta para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se transportan desde el lecho con el gas de fluidización reposen de nuevo en el lecho.

5

El nivel del lecho puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre el fondo del reactor y una altura específica del lecho pueden registrarse sobre toda la longitud del reactor y el nivel del lecho puede calcularse en base a los valores de diferencia de presión. Un cálculo de este tipo obtiene un nivel promedio de tiempo. También es posible usar detectores ultrasónicos o detectores radiactivos. Con estos procedimientos, pueden obtenerse niveles instantáneos, los cuales, por supuesto, después pueden promediarse con el tiempo para obtener niveles del lecho de tiempo promedio.

10

También pueden introducirse uno o más agentes antiestáticos en el al menos un reactor de fase gaseosa si es necesario. Se describen agentes antiestáticos adecuados y procedimientos para usarlos, entre otros, en los documentos US-A-5.026.795, US-A-4.803.251, US-A-4.532.311, US-A-4.855.370 y EP-A-560 035. Normalmente son compuesto polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, alcoholes aldehídos.

15

El reactor puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla con el lecho fluido. Se proporciona un ejemplo de agitador adecuado en el documento EP-A-707 513.

20

La temperatura en la polimerización de fase gaseosa en el reactor (C) es típicamente al menos 70 °C, preferiblemente al menos 80 °C. Típicamente, la temperatura es inferior a 105 °C, preferiblemente inferior a 95 °C. Típicamente, la presión es al menos 10 bar, preferiblemente al menos 15 bar, pero típicamente inferior a 30 bar, preferiblemente inferior a 25 bar.

25

En el reactor (C) las condiciones de polimerización se seleccionan de tal forma que la resina de polietileno final tenga un MFR₅ de 0,05 a 2 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 1,5 g/10 min, mucho más preferiblemente de 0,2 a 1 g/10 min.

30

Además, la composición de polietileno final tiene un MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min, preferiblemente de 5 a 30 g/10 min, mucho más preferiblemente de 7 a 25 g/10 min.

Para ajustar el caudal de fusión de la fracción de polietileno polimerizada en el reactor (C) puede introducirse hidrógeno en el reactor. El suministro de hidrógeno se ajusta preferiblemente con respecto al suministro de etileno con el fin de cumplir una proporción de hidrógeno con respecto a etileno en el reactor (A) de 0 a 60 mol/kmol, más preferiblemente de 10 a 40 mol/kmol.

35

En el reactor de fase gaseosa (C) se produce una fracción copolimérica de etileno. Por lo tanto, la corriente de gas de fluidización comprende comonómeros seleccionados preferiblemente entre el grupo que comprende alfa-olefinas C₄ a C₈, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas. Más preferiblemente, se usa 1-hexeno como comonómero. El comonómero usado en el reactor (C) puede ser el mismo o diferente que el usado en los reactores de fase en suspensión (A) y/o (B). El suministro de comonómero se ajusta preferiblemente al suministro de etileno con el fin de cumplir una proporción de comonómero con respecto a etileno de al menos 100 mol/kmol, más preferiblemente de 5 a 50 mol/kmol, mucho más preferiblemente de 10 a 40 mol/kmol.

45

El tiempo de residencia y la temperatura de polimerización en el reactor (C) se ajustan así para polimerizar una fracción copolimérica de etileno típicamente en una cantidad del 30 al 75% en peso, preferiblemente del 35 al 60% en peso de la resina de polietileno total.

50

En una realización preferida, el procedimiento puede comprender adicionalmente una etapa de prepolimerización que precede a la etapa de polimerización. El fin de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una baja temperatura y/o a una baja concentración monomérica. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización puede realizarse en una fase en suspensión o gaseosa. Preferiblemente, la prepolimerización se realiza en suspensión.

55

Por lo tanto, la etapa de prepolimerización puede realizarse en un reactor de bucle. Después, la prepolimerización se realiza preferiblemente en un diluyente inerte, típicamente un diluyente hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobuteno, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente, el

diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. El diluyente más preferido es propano.

La temperatura en la etapa de prepolimerización es típicamente de 0 °C a 90 °C, preferiblemente de 20 °C a 70 °C y 5 más preferiblemente de 30 °C a 60 °C.

La presión no es crítica y es típicamente de 1 bar a 150 bar, preferiblemente de 10 bar a 100 bar.

La cantidad de monómero es típicamente de tal forma que se polimericen de 0,1 gramos a 1000 gramos de monómero por un gramo de componente de catalizador sólido en la etapa de prepolimerización. Como sabe el experto en la técnica, las partículas de catalizador recuperadas de un reactor de prepolimerización continua no contienen todas la misma cantidad de prepolímero. En su lugar, cada partícula tiene su propia cantidad característica que depende del tiempo de residencia de esa partícula en el reactor de prepolimerización. Como algunas partículas se quedan en el reactor durante un tiempo relativamente largo y algunas durante un tiempo relativamente corto, entonces la cantidad de prepolímero en diferentes partículas es también diferente y algunas partículas individuales contienen una cantidad de prepolímero que está fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad media de prepolímero en el catalizador está típicamente dentro de los límites que se han especificado anteriormente.

Además de un monómero de etileno es posible usar uno o más comonómeros de alfa-olefina en la etapa de prepolimerización, si se desea. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y sus mezclas.

El peso molecular del prepolímero puede controlarse por el hidrógeno como se conoce en la técnica. Además, pueden usarse aditivos antiestáticos para evitar que las partículas se peguen entre sí o a las paredes del reactor, como se describe en los documentos WO-A-96/19503 y WO-A-96/32420.

Todos los componentes de catalizador se introducen preferiblemente en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido y el cocatalizador pueden administrarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización, y la parte restante en las fases de polimerización posteriores. Además, en dichos casos, es necesario introducir tanto cocatalizador como sea necesario en la fase de prepolimerización para obtener una reacción de polimerización suficiente.

Las resinas de polietileno producidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención muestran una homogeneidad mejorada. Después de una sola etapa de composición con un pigmento, tal como, por ejemplo, negro de carbón, los puntos blancos dispersados en la composición de polietileno final tienen preferiblemente una homogeneidad, expresada como la dispersión de puntos blancos, de menos de 4,5, más preferiblemente de 0,1 a 4,0, mucho más preferiblemente de 0,1 a 3,5, determinada de acuerdo con la norma ISO 18553.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se produce preferiblemente una composición polimérica multimodal que comprende una resina de polietileno que comprende

- (i) una primera fracción homo- o copolimérica de etileno de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min,
- (ii) una segunda fracción homo- o copolimérica de etileno de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min, y
- (iii) una fracción copolimérica de etileno de alto peso molecular,

en la que la resina de polietileno tiene un MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min y los puntos blancos se dispersan en la composición final con una dispersión de puntos blancos de menos de 4,5 después de una sola etapa de composición, estando determinado el caudal de fusión de acuerdo con la norma ISO 1133 y el ensayo de puntos blancos de acuerdo con la norma ISO 18553.

La composición polimérica multimodal puede comprender más fracciones poliméricas que las fracciones de polietileno (i), (ii) y (iii). Sin embargo, en una realización preferida, la composición polimérica multimodal de la invención comprende una resina de polietileno que consiste en las fracciones de polietileno (i), (ii) y (iii).

La fracción de polietileno (i) puede consistir en una sola fracción polimérica de etileno, pero también puede comprender una mezcla de diferentes fracciones poliméricas de etileno. Esto se aplica también para la fracción de

polietileno (ii) y (iii).

Típicamente, la proporción de los caudales de fusión de las fracciones de polietileno (i) y (ii) están dentro del siguiente intervalo:

5

$$0,1 \leq (\text{MFR}_2 \text{ (i)}/\text{MFR}_2 \text{ (ii)}) \leq 10,$$

más preferiblemente en el siguiente intervalo:

10

$$0,5 \leq (\text{MFR}_2 \text{ (i)}/\text{MFR}_2 \text{ (ii)}) \leq 5.$$

La fracción de polietileno (i) está presente típicamente en una cantidad del 10 al 30% en peso, preferiblemente en una cantidad del 15 al 25% en peso de la resina de polietileno total.

15 Además, la fracción de polietileno (i) tiene un MFR_2 de 100 a 2000 g/10 min, preferiblemente un MFR_2 de 200 a 1000 g/10 min, más preferiblemente un MFR_2 de 300 a 800 g/10 min.

El MFR_2 (2,16 kg, 190 °C) para el polietileno se determina de acuerdo con la norma ISO 1133. El caudal de fusión y el peso molecular medio están relacionados inversamente entre sí, es decir, un caudal de fusión más alto es equivalente a un peso molecular medio inferior y viceversa. Además, cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del material polimérico.

Se prefiere adicionalmente que la fracción de polietileno (i) tenga un peso molecular medio en peso P_m de 5.000 a 70.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 50.000 g/mol, mucho más preferiblemente de 15.000 a 35.000 g/mol, y un peso molecular medio en número M_n de 500 a 15.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 10.000 g/mol, mucho más preferiblemente de 1.500 a 5.000 g/mol, determinados por GPC de acuerdo con la norma ISO 16014-1, y 4.

Preferiblemente, la fracción de polietileno (i) tiene una distribución de peso molecular DPM de 2 a 12, más preferiblemente de 3 a 10, mucho más preferiblemente de 4 a 8, Por consiguiente, la DPM se determina como P_m/M_n .

La densidad de la fracción de polietileno (i) es preferiblemente de 945 a 978 kg/m³, más preferiblemente de 950 a 978 kg/m³, determinada de acuerdo con la norma ISO 1183.

35

La fracción de polietileno (i) puede ser un homo- o un copolímero. En el caso de un copolímero, se polimeriza preferiblemente etileno en presencia de al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas. En una realización preferida, la fracción de polietileno (i) es una fracción homopolimérica de etileno.

40

La fracción de polietileno (ii) está presente típicamente en una cantidad del 15 al 40% en peso, preferiblemente en una cantidad del 20 al 35% en peso de la resina de polietileno total.

Además, la fracción de polietileno (ii) tiene un MFR_2 de 100 a 2000 g/10 min, preferiblemente un MFR_2 de 150 a 1000 g/10 min, más preferiblemente un MFR_2 de 200 a 600 g/10 min.

45

Se prefiere adicionalmente que la fracción de polietileno (ii) tenga un peso molecular medio en peso P_m de 5.000 a 70.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 50.000 g/mol, mucho más preferiblemente de 15.000 a 35.000 g/mol, y un peso molecular medio en número M_n de 500 a 15.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 10.000 g/mol, mucho más preferiblemente de 1.500 a 5.000 g/mol, determinados por GPC de acuerdo con la norma ISO 16014-1, y -4.

Preferiblemente, la fracción de polietileno (ii) tiene una distribución de peso molecular DPM (como P_m/M_n) de 2 a 12, más preferiblemente de 3 a 10, mucho más preferiblemente de 4 a 8.

55

La densidad de la fracción de polietileno (ii) es preferiblemente de 945 a 978 kg/m³, más preferiblemente de 950 a 978 kg/m³, determinada de acuerdo con la norma ISO 1183.

La fracción de polietileno (ii) puede ser un homo- o un copolímero. En el caso de un copolímero, el etileno se

polimeriza preferiblemente en presencia de al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas. El al menos un comonómero seleccionado para polimerizar las fracciones de polietileno (i) y (ii) puede ser el mismo o diferente. En una realización preferida, la fracción de polietileno (ii) es una fracción homopolimérica de etileno.

5

La fracción de polietileno (iii) está presente típicamente en una cantidad del 30 al 75% en peso, preferiblemente en una cantidad del 35 al 60% en peso de la resina de polietileno total. En una realización preferida, la fracción de polietileno (iii) está presente en una cantidad del 30 al 47% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 25 al 45% en peso de la resina de polietileno total.

10

La densidad de la fracción de polietileno (iii) es preferiblemente de 895 a 935 kg/m³, más preferiblemente de 905 a 930, determinada de acuerdo con la norma ISO 1183.

Se prefiere adicionalmente que la fracción de polietileno (iii) tenga un peso molecular medio en peso P_m de 100.000 a 800.000 g/mol, más preferiblemente de 150.000 a 600.000 g/mol, mucho más preferiblemente de 200.000 a 600.000 g/mol, y un peso molecular medio en número M_n de 10.000 a 200.000 g/mol, más preferiblemente de 20.000 a 150.000 g/mol, determinados por GPC de acuerdo con la norma ISO 16014-1, y -4.

Preferiblemente, la fracción de polietileno (iii) tiene una distribución de peso molecular DPM (como P_m/M_n) de 2 a 12, más preferiblemente de 3 a 10, mucho más preferiblemente de 4 a 8.

La fracción de polietileno (iii) se refiere a un copolímero, por lo que el etileno se polimeriza típicamente en presencia de al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que comprende alfa-olefinas C₄ a C₈, preferiblemente seleccionadas entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas. Mucho más preferido es 1-hexeno.

En una realización preferida, están presentes fracciones de polietileno combinadas (i) y (ii) en una cantidad de al menos el 53% en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos el 55% en peso de la resina de polietileno total.

30

El contenido de comonómero en la fracción de polietileno (iii) está preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,2 al 7,5% en peso, mucho más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso.

La resina de polietileno tiene un MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min, preferiblemente un MFR₂₁ de 5 a 30 g/10 min, mucho más preferiblemente un MFR₂₁ de 7 a 25 g/10 min.

Además, la resina de polietileno tiene preferiblemente un MFR₅ de 0,05 a 2 g/10 min, más preferiblemente un MFR₅ de 0,1 a 1,5 g/10 min, mucho más preferiblemente un MFR₅ de 0,2 a 1 g/10 min.

Se prefiere que la resina de polietileno se refiera a una resina de polietileno multimodal, más preferiblemente una resina de polietileno bimodal o trimodal.

La densidad de la resina de polietileno es preferiblemente de 940 a 970 kg/m³, más preferiblemente de 945 a 960 kg/m³, determinada de acuerdo con la norma ISO 1183.

45

La resina de polietileno se produce por el procedimiento multietapa en cascada de la presente invención.

La composición polimérica puede contener adicionalmente diversos aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores de procesos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, eliminadores ácidos, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes, que pueden añadirse a la composición, antes, durante o después de la composición en una cantidad de no más del 10% en peso, preferiblemente no más del 7% en peso de la composición total.

En una realización preferida, a la composición se le añade negro de carbón en una cantidad de hasta el 4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de hasta el 3,5% en peso de la composición total. El negro de carbón puede añadirse a la composición mediante cualquier medio adecuado, preferiblemente en forma de una mezcla madre que incluye negro de carbón en una cantidad de más del 10% en peso de esa mezcla madre.

La composición se produce en el procedimiento de la invención que comprende una etapa de composición, en la

que la resina de polietileno, es decir, la mezcla que se obtiene típicamente en forma de un polvo del reactor, se extruye en una extrusora y después se granula para dar gránulos de polímero de una manera conocida en la técnica.

- 5 Opcionalmente, pueden añadirse aditivos u otros componentes poliméricos a la composición antes o durante la etapa de composición en la cantidad que se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, la composición de la invención obtenida del reactor se compone en la extrusora junto con aditivos de una manera conocida en la técnica.

10 Por ejemplo, la extrusora puede ser cualquier extrusora usada convencionalmente, preferiblemente en una extrusora de doble husillo. Un ejemplo de extrusora de doble husillo para la presente etapa de composición es una extrusora de doble husillo cogiratorio. Se fabrican, entre otros, por Coperion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es una extrusora de doble husillo de contra-rotación. Dichas extrusoras se fabrican, entre otros, por Kobe Steel o Japan Steel Works.

15 Las extrusoras típicamente incluyen una sección de fusión en la que el polímero se funde y una sección de mezcla en la que el polímero fundido se homogeneiza. La fusión y la homogeneización se consiguen introduciendo energía en el polímero. Cuanta más energía se introduce en el polímero mejor efecto de homogeneización se consigue. Sin embargo, una incorporación de energía demasiado alta hace que el polímero se degrade y que las propiedades mecánicas se deterioren. El nivel adecuado de entrada de energía específica (SEI) es de 150 a 350 kWh/tonelada de polímero, preferiblemente de 150 a 250 kWh/tonelada de polímero, mucho más preferiblemente de 170 a 200 kWh/tonelada de polímero.

20 El tiempo de residencia medio típico del polímero en la extrusora es de 30 segundos a 10 minutos. Esta cifra depende en cierta medida del tipo de extrusora. Sin embargo, para la mayor parte de las extrusoras, los valores de 1 minuto a 5 minutos dan como resultado una buena combinación de homogeneidad y propiedades mecánicas de la composición polimérica.

30 Se describen procedimientos de extrusión adecuados, entre otros, en los documentos EP-A-1 600 276 y WO-A-98/15591.

La etapa de composición puede realizarse preferiblemente con un suministro de 5 a 100 toneladas/h, preferiblemente de 10 a 50 toneladas/h.

35 Por consiguiente, la velocidad del husillo de la extrusora es inferior adecuadamente de 500 rpm, preferiblemente dentro del intervalo de 200 a 500 rpm, más preferiblemente de 300 a 450 rpm, mucho más preferiblemente de 325 a 400 rpm.

40 Se sabe que la temperatura de la fusión polimérica puede variar en la extrusora, la temperatura de fusión más alta (máx.) de la composición en la extrusora durante la extrusión es típicamente de más de 150 °C, preferiblemente en el intervalo de 220 a 350 °C, mucho más preferiblemente en el intervalo de 220 a 250 °C.

45 El beneficio de la invención es que puede obtenerse una homogeneidad excelente sin demasiada mezcla, que se realiza una vez en la etapa de composición, por ejemplo, puede conseguirse/mantenerse la extrusión preferiblemente con velocidades de producción que se han definido anteriormente, y adicionalmente, junto con las propiedades poliméricas deseables de un alto nivel de homogeneidad.

Además, preferiblemente, los gránulos obtenidos de esta única etapa de composición también tienen los niveles de composición que se han definido anteriormente.

50 La determinación de la homogeneidad se realiza preferiblemente a partir de una muestra coloreada de estos gránulos usando el procedimiento del área de puntos blanco y/o el ensayo de clasificación de puntos blancos de la norma ISO 18553 como se describe en el documento WO 2006/048260. De este modo, la muestra coloreada se obtiene realizando la etapa de composición que se ha descrito anteriormente del polvo de resina de polietileno en presencia de un pigmento, por ejemplo, negro de carbón. Si se desea, también pueden usarse otros aditivos en dichas muestras de acuerdo con la práctica convencional en la determinación de los puntos blancos. Las composiciones poliméricas de la invención muestran de este modo una homogeneidad, expresada según la clasificación de la norma ISO de los puntos blancos, de menos de 4,5, más preferiblemente de 0,1 a 4,0, mucho más preferiblemente de 0,1 a 3,5.

Además, la dispersión de negro de carbón en la composición final es típicamente menos de 1,5, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 1,1, también determinada de acuerdo con la norma ISO 18553.

Por consiguiente, la composición polimérica producida de acuerdo con la invención puede usarse en muchas aplicaciones finales, entre otras, la producción de artículos, preferiblemente artículos extruídos, tales como tuberías o películas, como películas sopladas o películas fundidas, o artículos moldeados, incluyendo artículos moldeados por inyección y artículos moldeados por soplado, tales como botellas o barriles. La invención proporciona dicho uso y los artículos obtenidos que comprenden el polímero de la invención.

10 La invención es especialmente útil en casos en los que el componente de bajo peso molecular combinado (componente (i) y (ii)) forma una parte principal de la composición multimodal, por ejemplo, cuando la cantidad combinada de componentes (i) e (ii) forma al menos el 53% en peso, preferiblemente al menos el 55% en peso de la resina de polietileno total. El límite superior de la cantidad combinada de los componentes (i) e (ii) es preferiblemente el 70% en peso, más preferiblemente el 65% en peso.

15 La presente invención se caracteriza adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

20 1. Definiciones

a) Caudal de fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con 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 procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₅ de polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y una carga de 5 kg, el MFR₂ de polietileno a una temperatura 190 °C y una carga de 2,16 kg y el MFR₂₁ de polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

30 b) Densidad

La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1183 en especímenes moldeados por compresión.

c) Medición de la homogeneidad

35 El área de puntos blancos de la composición una vez compuesta se determina siguiendo la norma ISO 18 553 según se indica a continuación:

Una muestra de la composición (incluyendo un pigmento para preparar las heterogeneidades visibles, por ejemplo, negro de carbón, en una cantidad como se enumera en la Tabla 2 a continuación) que se obtiene después de una sola etapa de composición como se enumera en la Tabla 1 a continuación, se analiza obteniendo en primer lugar 6 cortes de microtomo de 6 partes diferentes de la muestra (espesor <60 micrómetros, diámetro de 3 a 5 mm).

45 Los cortes se evalúan con un aumento de 100, y se determina el tamaño, es decir, la parte de la superficie, de las inclusiones no coloreadas ("puntos blancos", aglomerados, partículas) en una superficie total de cada corte de 0,7 mm². Se cuentan todos los puntos blancos con un diámetro >5 micrómetros. Después, el "área de puntos blancos" se expresa como la fracción promedio de los puntos blancos en la superficie total del corte de la muestra.

Además de la prueba del área de puntos blancos, se determina la homogeneidad complementaria con respecto a la prueba de clasificación de puntos blancos de la norma ISO 18553 modificada. En esta prueba, las heterogeneidades de la composición presentes después de una sola etapa de composición como se ha descrito anteriormente, que aparecen como puntos blancos, se determinan y se clasifican de acuerdo con el esquema de clasificación dado en la norma ISO 18553. Cuanto inferior es la clasificación de la composición en esta prueba mejor es la homogeneidad de la composición.

55 La dispersión de blanco de carbón también se determina de acuerdo con la norma ISO 18553.

2. Materiales

a) Ejemplos de la Invención (Ej. 1 a Ej. 4)

En un primer reactor de bucle que tiene un volumen de 50 dm³ y funciona a una temperatura de 95 °C y una presión de 61,5 bar se introdujeron propano (C3), etileno (C2) e hidrógeno (H₂) a las velocidades de suministro que se enumeran en la Tabla 1. Se añadieron Lynx 200 como catalizador, suministrado por BASF y trietilaluminio como cocatalizador para que la proporción de Al/Ti fuera de 30 mol/mol.

La velocidad de producción, la división de la producción y el índice de fusión de la fracción polimerizada para cada ejemplo Ej. 1 a Ej. 4 producido en el primer reactor de bucle se enumeran en la Tabla 1. La suspensión se extrajo de forma intermitente del primer reactor de bucle y se canalizó a un segundo reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y funcionaba a una temperatura de 95 °C y una presión de 56,5 bar. Además, se suministraron propano, etileno e hidrógeno al segundo reactor de bucle, de manera que la concentración de etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno para cada ejemplo Ej. 1 a Ej. 4 se enumeran en la Tabla 1. La velocidad de producción, la división de la producción y el índice de fusión de las fracciones poliméricas producidas en el segundo reactor de bucle se enumeran en la Tabla 1. La suspensión se extrajo de forma intermitente del segundo reactor de bucle usando patas de sedimentación y se canalizó a un reactor de fase gaseosa. El reactor de fase gaseosa se manejó a una temperatura de 85 °C y una presión de 20 bar. Se suministró más cantidad de etileno, comonomero de 1-hexeno e hidrógeno, de manera que la concentración de etileno, la proporción de 1-hexeno con respecto al etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno, así como la velocidad de producción, la división de la producción, el caudal de fusión y la densidad de los polímeros de cada ejemplo Ej. 1 a Ej. 4 extraídos del reactor de fase gaseosa se enumeran en la Tabla 1.

b) Ejemplos Comparativos EC 1 y EC 2

En los Ejemplos Comparativos EC 1 y EC 2 se suministraron etileno, propano e hidrógeno en el segundo reactor de bucle en las condiciones anteriores junto con el catalizador Lynx 200 y cocatalizadores de trietilaluminio a fin de que la proporción de Al/Ti fuera de 30 mol/mol. La concentración de etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno, así como la velocidad de producción, la división de la producción y el índice de fusión de las fracciones poliméricas del EC 1 y el EC 2 producidas en el segundo reactor de bucle se enumeran en la Tabla 1. La suspensión se extrajo de forma intermitente del segundo reactor de bucle usando patas de sedimentación y se canalizó a un reactor de fase gaseosa. El reactor de fase gaseosa se manejó en las condiciones anteriores. Se suministró más cantidad de etileno, comonomero de 1-hexeno e hidrógeno, por lo que la concentración de etileno, la proporción de 1-hexeno con respecto al etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno, así como la velocidad de producción, la división de la producción, el caudal de fusión y la densidad de los polímeros de cada ejemplo EC 1 y EC 2 extraídos del reactor de fase gaseosa se enumeran en la Tabla 1.

c) Ejemplos Comparativos EC 3 y EC 4

En los Ejemplos Comparativos EC 3 y EC 4 se suministraron etileno, propano e hidrógeno junto con el catalizador de Lynx 200 y el cocatalizador de trietilaluminio a fin de que la proporción de Al/Ti fuese de 30 mol/mol en el primer reactor de bucle que se usa como un reactor de prepolymerización en las condiciones anteriores. La velocidad de producción, la división de la producción y el índice de fusión de la fracción polimérica para los ejemplos EC 3 y EC 4 producidos en el primer reactor de bucle se enumeran en la Tabla 1. La suspensión se extrajo de forma intermitente del primer reactor de bucle y se canalizó al segundo reactor de bucle que funcionaba en las condiciones anteriores. La concentración de etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno, así como la velocidad de producción, la división de la producción y el índice de fusión de las fracciones poliméricas del EC 1 y el EC 2 producidos en el segundo reactor de bucle se enumeran en la Tabla 1. La suspensión se extrajo de forma intermitente del segundo reactor de bucle usando patas de sedimentación y se canalizó a un reactor de fase gaseosa. El reactor de fase gaseosa se manejó en las condiciones anteriores. Se suministró más cantidad de etileno, comonomero de 1-hexeno e hidrógeno, por lo que la concentración de etileno, la proporción de 1-hexeno con respecto al etileno y la proporción de hidrógeno con respecto al etileno, así como la velocidad de producción, la división de la producción, el caudal de fusión y la densidad de los polímeros de cada ejemplo EC 3 y EC 4 extraídos del reactor de fase gaseosa se enumeran en la Tabla 1.

55 d) Preparación de compuestos

Los polvos poliméricos de cada ejemplo Ej. 1 a Ej. 4 y EC 1 a EC 4 se mezclaron con 2200 ppm de Irganox B225, suministrado por Ciba Specialty Chemicals, 1500 ppm de estearato cálcico, CAS N° 1592-23-0, y negro de carbón al 5,75% en peso que contenía una mezcla madre HE0880 Después, la mezcla se compuso usando la extrusora

CIM90P fabricada por Japan Steel Works. Se enumeran el suministro, la velocidad del husillo, la SEI y la temperatura de fusión en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos del procedimiento para los Ejemplos de invención Ej. 1 a Ej. 4 y Ejemplos Comparativos EC 1 a EC 4

5

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4
<u>Primer reactor de bucle:</u>								
Suministro de C3 [kg/h]	41	41	42	42	---	---	43	43
Suministro de C2 [kg/h]	7,0	7,0	9,0	9,0	---	---	2,0	2,0
Suministro de H ₂ [g/h]	26	32	45	45	---	---	4,9	5,1
Velocidad de prod. [kg/h]	6,6	6,7	8,6	8,5	---	---	1,9	1,9
División [%]	15	15	18	18	---	---	3	3
MFR ₂ [g/10 min]	660	710	550	500	---	---	15	15
<u>Segundo reactor de bucle:</u>								
C2 [% en moles]	3	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ /C2 [mol/kmol]	642	652	658	666	680	735	701	795
Velocidad de prod. [kg/h]	15,8	15,4	17,3	17,4	28,4	24,2	24,5	27,2
División [%]	35	35	38	37	57	50	51	52
MFR ₂ [g/10 min]	464	552	535	464	574	568	373	782
<u>Reactor de fase gaseosa:</u>								
C2 [% en moles]	11	12	9,6	8	8	13	9	7
H ₂ /C2 [mol/kmol]	37	39	18	10	6	19	9	10
C6/C2 [mol/kmol]	21	21	37	34	30	12	18	18
Velocidad de prod. [kg/h]	23,4	21,6	20,5	20,8	21,2	24,5	21,3	23
División [%]	51	50	44	45	43	50	45	44
MFR ₅ [g/10 min]	0,23	0,26	0,40	0,30	0,32	0,11	0,18	0,23
Densidad [kg/m ³]	955	955	954	955	956	956	955	956
<u>Preparación del compuesto:</u>								
Suministro [kg/h]	225	220	220	204	194	191	191	191
Velocidad del husillo [rpm]	350	350	250	350	349	418	418	418
SEI [kWh/tonelada]	184	173	176	183	165	215	215	215
Temperatura de fusión [°C]	240	238	225	240	237	226	226	226

A partir de las composiciones poliméricas compuestas de los Ejemplos de la invención Ej. 1 a Ej. 4 y los Ejemplos comparativos EC 1 a EC 4 se midieron las propiedades de los materiales que se enumeran en la Tabla 2.

10

Tabla 2: Propiedades de los Materiales

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4
MFR ₅ [g/10 min]	0,22	0,26	0,35	0,31	0,29	0,11	0,16	0,19
Densidad [kg/m ³]	966	967	963	971	969	967	966	967
Cantidad de CB [%]	2,1	2,2	1,6	3,5	2,8	2,3	2,1	2,1
Disp. de WS	3,4	2,3	2,0	3,3	5,9	4,8	7,1	6,2
Disp. de CB	1,1	0,7	0,5	0	0,7	0,4	0,6	0,2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir composiciones de polietileno que comprende polimerizar resinas de polietileno en una reacción multietapa en cascada en la que las etapas de reacción se realizan en al menos dos reactores de fase en suspensión (A) y (B) y al menos un reactor de fase gaseosa (C) que se disponen en serie en cualquier orden, en el que se polimerizan
- 5 en el reactor (A) una fracción de homo- o copolímero de etileno de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min,
- 10 en el reactor (B) una fracción de homo- o copolímero de etileno de bajo peso molecular que tiene un MFR₂ de 100 a 2000 g/10 min, y en el reactor (C) una fracción copolimérica de etileno de alto peso molecular, y
- 15 que comprende adicionalmente una etapa de composición después de la polimerización,
- 15 en el que la composición final de polietileno tiene un MFR₂₁ de 3 a 50 g/10 min, estando los caudales de fusión determinados de acuerdo con la norma ISO 1133.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polimerización en al menos uno de los reactores de fase en suspensión (A) y (B) se realiza en presencia de un medio hidrocarburo inerte seleccionado entre el grupo que comprende hidrocarburos C₃ a C₈.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la polimerización en al menos uno de los reactores de suspensión (A) o (B) se realiza en condiciones supercríticas, por lo que la temperatura de reacción y la presión de la reacción están por encima de los puntos críticos respectivos de la mezcla formada por el medio hidrocarburo, el monómero, el hidrógeno y el comonómero opcional y la temperatura de polimerización es inferior que la temperatura de fusión del polímero formado.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el reactor (A) se polimeriza una fracción homo- o copolimérica de etileno en una cantidad del 10 al 30% en peso de la resina de polietileno total.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el reactor (A) se polimeriza una fracción homopolimérica de etileno.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el reactor (B) se polimeriza una fracción homo- o copolimérica de etileno en una cantidad del 15 al 40% en peso de la resina de polietileno total.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el reactor (B) se polimeriza una fracción homopolimérica de etileno.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que uno o más comonómeros seleccionados entre el grupo que comprende alfa-olefinas C₄ a C₈ se suministran a la mezcla de reacción en el reactor (C).
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el comonómero es 1-hexeno.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el reactor (C) se polimeriza una fracción copolimérica de etileno en una cantidad del 30 al 75% en peso de la resina de polietileno total.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de polimerización en el reactor (C) se seleccionan de tal forma que la composición de polietileno final tenga un MFR₅ de 0,05 a 2 g/10 min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización se realiza en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.