

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 988**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011** **E 11700861 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2528970**

54 Título: **Mejora de homogeneidad en mezclas de polietileno**

30 Prioridad:

29.01.2010 EP 10250136

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

17.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIX, ALBRECHT;
BURYAK, ANDREY;
PAKKANEN, ANNELI;
VAHTERI, MARKKU y
DELGADILLO, OMAR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 545 988 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

Mejora de homogeneidad en mezclas de polietileno

5 La presente invención se refiere a un método para mejorar la homogeneidad en mezclas de polietileno. La invención también se refiere a mezclas de polietileno con homogeneidad mejorada, en particular una mezcla que comprende tres fracciones poliméricas de etileno que tienen pesos moleculares distintos.

10 Dichas mezclas son particularmente apropiadas para la producción de tuberías, para aplicaciones de moldeo, y aplicaciones de alambres y cables.

Los materiales compuestos y las mezclas de polietileno, en los cuales se mezclan diferentes polímeros para combinar los atributos positivos de cada polímero de componente (es decir, resistencia frente a impactos, rigidez, resistencia química, etc.) se usan ampliamente en muchos campos de aplicación, tal como la producción de tuberías o películas.

15 Generalmente, los polietilenos con peso molecular elevado tienen propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las contrapartes de peso molecular bajo. No obstante, a medida que aumenta el peso molecular del polietileno, normalmente disminuye la capacidad de procesamiento de la resina. Mediante la provisión de mezclas de polímeros de elevado peso molecular y bajo peso molecular, se pueden conservar las propiedades características de las resinas de peso molecular elevado y la capacidad de procesamiento, en particular, se puede mejorar la aptitud de extrusión (una característica del componente de bajo peso molecular).

20 Desafortunadamente, para dichos polímeros bimodales que comprenden más de una fracción polimérica con diferente peso molecular, por ejemplo, una fracción de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de elevado peso molecular (HMW), se sabe que la ausencia de homogeneidad es una propiedad crítica. Por ejemplos, los grados bajos de homogeneidad afectan de forma negativa a las propiedades superficiales y otras propiedades de la composición polimérica. Para obtener un grado de homogeneidad suficiente, se debe lograr una mezcla de las diferentes fracciones en la composición a escala microscópica.

30 Cuando preparan compuestos las composiciones poliméricas bimodales, por ejemplo para la producción de tuberías, con frecuencia aparecen los denominados "puntos-blancos" en el material sometido a preparación de compuestos. Normalmente, estos puntos blancos tienen un tamaño por debajo de 10 hasta aproximadamente 50 micrómetros y consisten en partículas poliméricas de peso molecular elevado que no se han sometido a preparación de compuestos de forma apropiada en la composición. Además, cuando se preparan compuestos a partir de las composiciones, por ejemplo para la producción de películas, con frecuencia aparecen partículas de gel con un tamaño de aproximadamente 0,01 a 1 mm. Estas partículas de gel consisten en partículas poliméricas de alto peso molecular no sometidas a preparación de compuestos de forma apropiada y aparecen en forma de inhomogeneidades de desfiguración en la película terminada. Aún más, las inhomogeneidades de las composiciones poliméricas bimodales también pueden provocar alabeo de la superficie de los artículos producidos a partir de las mismas.

45 Se sabe que la homogeneidad de las composiciones poliméricas bimodales se puede mejorar por medio de la aplicación de etapas múltiples de preparación de compuestos y/o condiciones particulares de preparación de compuestos a la resina que procede del reactor. Estas medidas, no obstante, tienen la desventaja de que se asocian a un aumento significativo de los costes de producción para la composición.

50 Se ha estudiado el comportamiento de fase de las mezclas de polietileno (PE) que difieren en su cristalinidad de manera amplia y se ha publicado gran cantidad de trabajo en este sentido. La regla general es que las mezclas que tienen un contenido de fracción de HMW bajo muestran signos de separación de fases. Los límites reales de miscibilidad dependen del equipo y las condiciones de extrusión así como también de la naturaleza de los componentes (peso molecular y contenido de comonomero).

55 Por ejemplo, Krishnaswamy y Yang (Polymer 48, 2007, 5348-5354) estudiaron el comportamiento de separación de fases para mezclas sometidas a extrusión en masa fundida de homopolímeros de etileno con SSC (catalizador de sitio único). Se observó separación de fases para las mezclas en las cuales la fracción de HMW fue el componente secundario. Se encontró que los límites de separación de fases dependen del peso molecular de la fracción HMW – cuanto menor es el peso molecular HMW, más amplia es la ventana de miscibilidad. Por ejemplo, se encontró que las mezclas con < un 40 % de HMW (MW ~ 350 kg/mol) eran inmiscibles (el peso molecular del componente LMW fue de ~ 37 kg/mol). Esto da lugar a una ventana de operación relativamente pequeña que la presente invención pretende ampliar.

65 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar mezclas que comprendan una fracción de peso molecular bajo (LMW) y una fracción de peso molecular elevado (HMW) con homogeneidad mejorada. Estas mezclas de polietileno tienen una homogeneidad mejorada y con ello propiedades mejoradas, en particular propiedades superficiales. Al mismo tiempo, la composición debería tener buenas propiedades mecánicas y buen

procesado. Otro objetivo de la presente invención es, por tanto, un método para ampliar la ventana de miscibilidad para mezclar una fracción de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de alto peso molecular (HMW).

Sorprendentemente, estos objetivos se pueden lograr por medio de la adición de una fracción de peso molecular medio a una mezcla de una fracción de peso molecular bajo y una fracción de peso molecular elevado.

De este modo, la presente invención proporciona en una primera realización una mezcla de polietileno que consiste esencialmente en tres fracciones homo- o copoliméricas (A), (B) y (C) que tienen pesos moleculares distintos:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
- B) de un 18 a un 60 % en peso, preferentemente de un 5 a un 40 % en peso, de una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y
- C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol;

de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En otra realización, la invención proporciona en una primera realización una mezcla de polietileno que consiste esencialmente en tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen pesos moleculares distintos:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
- B) de un 18 a un 40 % en peso de una fracción homopolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y una densidad mayor de 940 kg/m³; y
- C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol;

de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En otra realización, la invención proporciona un método para mejorar la homogeneidad de una mezcla de polietileno que comprende mezclar tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen pesos moleculares distintos:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
- B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción homopolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol; y
- C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol;

de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En otra realización la presente invención proporciona un método para ampliar la ventana de miscibilidad para mezclar una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular A) con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo 40 kg/mol y una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular B) con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/ml, por medio de la adición de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol de forma que la mezcla de polietileno comprende de un 10 a un 50 % en peso de la fracción A), de un 5 a un 60 % en peso de la fracción B) y de un 10 a un 70 % en peso de la fracción C) y de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una composición que comprende una mezcla como se ha definido con anterioridad.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo que comprende la mezcla que se ha definido anteriormente tal como una película, pieza moldeada, cable de alambre o tubería.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una mezcla de polietileno como se ha definido anteriormente que comprende mezclar:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
 B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción homopolímero o copolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol; y
 C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol para formar una mezcla que tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Visto de este otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una mezcla de polietileno que consiste esencialmente en tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen distintos pesos moleculares:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
 B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción homopolímero o copolímero de alto peso molecular con un valor de $MFR_{190/21}$ menor de 10 g/10 min; y
 C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un valor de $MFR_{190/21}$ mayor que la fracción B y dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min.;

de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Descripción detallada de la invención

Siempre que se use la expresión "peso molecular" en la presente memoria, se entiende que es peso molecular promedio en peso.

Las fracciones A, B y C forman la totalidad de los componentes poliolefínicos de la mezcla de polietileno de acuerdo con la invención. A partir de ahora, la combinación de los componentes A, B y C solos (sin ningún otro componente adicional tal como aditivos) se denomina resina de base. Los totales de % en peso de las fracciones A, B y C en la resina de base deberían añadirse hasta un 100 % en peso.

La mezcla de la invención puede consistir en dicha resina de base o consistir esencialmente en dicha resina de base (es decir, los únicos componentes presentes son la resina de base y opcionalmente aditivos). Cualesquiera figuras anteriores o siguientes, en relación con las propiedades de la mezcla, también se pueden aplicar a la resina de base. Cuando están presentes aditivos, las propiedades de la mezcla cotizan con las de los aditivos presentes.

Normalmente la resina de base constituye al menos un 90 % de la mezcla total, preferentemente al menos un 95 % en peso.

La mezcla de la invención puede contener aditivos normales para la utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo, negro de carbono), estabilizadores (agentes antioxidantes), antiácidos y/o agentes anti-UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes de coadyuvado de procesado). De esta forma, la mezcla de la invención contiene las tres fracciones y opcionalmente uno o más aditivos. Esto es lo que se entiende por consistir esencialmente en la presente memoria. Preferentemente, la cantidad de estos aditivos es de un 10 % en peso o menos, de forma más preferida de un 8 % en peso o menos, de la mezcla.

Preferentemente, la mezcla comprende negro de carbono en una cantidad de un 8 % en peso o menos, de forma más preferida de 1 a 4 % en peso, del peso total de la mezcla.

De forma más preferida, la cantidad de aditivos diferentes de negro de carbono es de 1 % en peso o menos, más preferentemente de un 0,5 % en peso o menos.

Las propiedades de cada fracción polimérica se definen con más detalle a continuación.

Fracción A

La Fracción A) es una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular (LMW) A) con un peso molecular promedio en peso M_w menor de 40 kg/mol. El límite inferior de M_w para la fracción LMW es preferentemente de 1 kg/mol. Preferentemente, la fracción LMW A tiene un peso molecular promedio en peso de 15 a 40 kg/mol, más preferentemente de 20 a 30 kg/mol.

El valor de $MFR_{190/2}$ de acuerdo con ISO 1133 o la fracción A es preferentemente de al menos 50 g/10 min, más preferentemente de al menos 100 g/10 min. El límite superior de MFR_2 de la fracción LMW es preferentemente de 1000 g/10 min.

En una realización, por ejemplo cuando el componente LMW es un homopolímero, la densidad de acuerdo con ISO 1183 a 23 °C de la fracción A es mayor de 940 kg/m³, preferentemente de 940 a 975 kg/m³. Los intervalos preferidos alternativos son de 955 a 975 kg/m³, preferentemente de 965 a 975 kg/m³.

- 5 En otra realización, por ejemplo, cuando el componente LMW es un copolímero, la densidad de acuerdo con ISO 1183 a 23 °C de la fracción A es menor de 940 kg/m³, preferentemente de 910 a 935 kg/m³.

Se pretende que la expresión copolímero de etileno, según se usa en la presente memoria, englobe polímeros que comprenden unidades de repetición procedentes de etileno y al menos un copolímero C₃-C₁₀. Los copolímeros preferidos son binarios y, por tanto, comprenden etileno y un comonómero individual.

Los comonómeros que se pueden emplear incluyen alfa-olefinas C₃-C₁₀, preferentemente seleccionadas entre but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno y dec-1-eno, más preferentemente but-1-eno y hex-1-eno. Preferentemente se usa, hexeno o buteno, o una mezcla de hexeno y buteno. En una realización de la invención, se usa únicamente un comonómero. El comonómero es, por ejemplo, hexeno o buteno, preferentemente hexeno.

Preferentemente, los copolímeros de etileno contienen de un 1 a un 15 % en peso, basado en el peso de la fracción de etileno de bajo peso molecular, de comonómero, preferentemente de un 2 a un 12 % en peso y más preferentemente de un 5 a un 10 % en peso.

Se pretende que el término homopolímero, tal y como se usa en la presente memoria, englobe polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas procedentes de etileno. Los homopolímeros, por ejemplo, pueden comprender al menos un 99,8 % en peso, preferentemente al menos un 99,9 % en peso, de unidades repetidas procedentes de etileno. Más preferentemente, únicamente se pueden detectar unidades de etileno en el homopolímero.

Preferentemente, la fracción LMW A) es un copolímero, más preferentemente un copolímero de etileno-hexeno.

Fracción B

La fracción B) es una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular (HMW) con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol, preferentemente por encima de 280 kg/mol. El límite superior de M_w de la fracción de HMW es preferentemente de 500 kg/mol.

- 35 El valor de MFR_{190/2} de acuerdo con ISO 1133 de la fracción B) es preferentemente menor de 1 g/10 min, preferentemente menor de 0,5 g/10 min y más preferentemente menor de 0,1 g/10 min.

El valor de MFR_{190/21} de acuerdo con ISO 1133 de la fracción B) es preferentemente menor de 10 g/10 min, preferentemente menor de 5 g/10 min y más preferentemente menor de 1 g/10 min.

La densidad de acuerdo con ISO 1183 a 23 °C de la fracción HMW está dentro del intervalo de 900 a 970 kg/m³, preferentemente de 920 a 960 kg/m³, especialmente de 940 a 950 kg/m³. La densidad puede ser mayor de 940 kg/m³.

- 45 Los términos copolímero y homopolímero se definen como se ha descrito con anterioridad. Preferentemente, la fracción HMW B) es un homopolímero.

Fracción C

50 La fracción C) es una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio (MMW) con un peso molecular promedio en peso M_w de 100 a 200 kg/mol, preferentemente de 100 a 180 kg/mol, más preferentemente de 120 a 160 kg/mol.

Preferentemente, la fracción C) tiene un valor de MFR_{190/2} menor de 10 g/10 min, preferentemente menor de 5 g/10 min y más preferentemente menor de 1 g/10 min. El valor de MFR_{190/2} y/o MFR_{190/21} de la fracción C debería ser menor que el de la fracción A pero mayor que el de la fracción B. Preferentemente, la fracción C tiene un valor de MFR_{190/21} dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min, preferentemente de 10 a 20 g/10 min.

La densidad de acuerdo con ISO 1183 a 23 °C de la fracción MMW está dentro del intervalo de 920 a 970 kg/m³, preferentemente de 940 a 960 kg/m³.

Los términos copolímero y homopolímero se definen como se ha descrito con anterioridad. Preferentemente, la fracción MMW C) es un homopolímero.

- 65 Cantidades de fracciones

Es preferible si la fracción de componente de peso molecular bajo (A) no forma el componente más grande de la mezcla. De este modo, el porcentaje en peso de cualquier fracción B o fracción C (o ambas) debería, preferentemente, superar el de la fracción A. Preferentemente, el porcentaje en peso de la fracción B es el mismo o supera el de la fracción A.

5 Preferentemente, cada componente debería contribuir con al menos un 15 % en peso de la composición, por ejemplo más de un 15 % en peso tal como al menos un 16 % en peso, preferentemente al menos un 18 % en peso. En particular, es preferible si la fracción B forma al menos un 18 % en peso de la mezcla.

10 Los intervalos preferidos de la fracción A son de un 15 a un 45 % en peso, más preferentemente, de un 20 a un 40 % en peso.

15 Resulta altamente preferido si la fracción HMW constituye menos de un 30 % en peso de la mezcla global, preferentemente menos de un 25 % en peso. Los intervalos preferidos incluyen de un 18 a un 20 % en peso, y de un 18 a un 25 % en peso.

La cantidad de la fracción C puede variar de un 15 a un 65 % en peso, preferentemente de un 20 a un 60 % en peso, especialmente de un 20 a un 40 % en peso.

20 La mezcla

Como se ha comentado anteriormente, la mezcla de la invención se forma a partir de las fracciones A, B y C solas (diferentes de los aditivos convencionales). La mezcla puede tener una densidad dentro del intervalo de 920 a 970 kg/m³, preferentemente de 930 a 960 kg/m³.

25 La mezcla también puede tener un MFR₂ de 0,1 a 5 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 3 g/10 min.

30 La combinación de los tres componentes de la mezcla proporciona una homogeneidad mejorada. La homogeneidad de una mezcla que contiene la fracción LMW A) y la fracción HMW B), por tanto, se mejora por medio de la adición de la fracción MMW C.

35 De acuerdo con la segunda realización, la ventana de miscibilidad para la mezcla de una fracción LMW A) con una fracción HMW B) se amplía por medio de la adición de una fracción MMW C. Por ventana de miscibilidad se entiende que los intervalos de porcentaje sobre los cuales se puede preparar la mezcla miscible se pueden ampliar por medio del uso del componente MMW propuesto en la presente memoria.

40 La principal técnica analítica usada para determinar la miscibilidad es DSC. Si se mezclan los dos componentes de manera no homogénea, normalmente la mezcla exhibe dos puntos de fusión correspondientes al punto de fusión de cada componente. De este modo, en una mezcla binaria de componente HMW y LMW, resulta frecuente el caso en el que la mezcla exhibe un punto de fusión que corresponde a cada fracción debido a la naturaleza no homogénea de la mezcla.

45 Cuando aparece un pico de cristalización individual durante la cristalización y aparece un pico de fusión individual (normalmente entre los puntos de fusión de los componentes) a medida que aumenta la temperatura de la mezcla cristalizada, se considera que la mezcla es una mezcla miscible. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se piensa que en la región cristalina los dos componentes han formado co-cristales, haciendo de este modo que el punto de fusión individual sea inevitable. Por tanto, se diseña la mezcla de la invención para que exhiba un punto de fusión individual bajo DSC.

50 Se determina que la composición formada tiene únicamente un punto de fusión individual significativo. Para los fines de la presente invención, el hecho de tener únicamente un punto individual significativo significa que no existe otro pico de la curva DSC con una intensidad de más de un 10 % del pico de fusión principal, preferentemente no más de un 35 %. La intensidad de los picos de fusión, si se observa, se determina por medio de métodos de DSC conocidos, como se describe en los ejemplos que se muestran a continuación. En particular, la intensidad de los picos principales y secundarios en DSC se determina mediante el calor de fusión integrado sobre los intervalos de fusión de los picos individuales.

55 Preferentemente, la composición tiene únicamente un punto de fusión y no presenta ningún otro punto de fusión discernible.

60 También es preferible si las mezclas de la invención muestran únicamente un pico de cristalización, lo que indica la existencia de un tipo de especies de cristal tras el enfriamiento. Por tanto, parecería que ha tenido lugar la cristalización. Las temperaturas de fusión preferidas, T_m, muestran un aumento gradual desde 127,0 hasta 143,1 °C con un aumento del contenido de HMW. Indica que las mezclas son muy similares a un sistema de un componente individual. Es preferible, por tanto, si la temperatura de fusión de la mezcla está dentro del intervalo de 127 a 135 °C.

Otra característica de la invención es que no se usa la reología para determinar la in-homogeneidad. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el uso de DSC para identificar mezclas in-homogéneas es mejor que las mediciones reológicas.

5 Fabricación

10 Cuando se proporcionan las características de las fracciones (A), (B) y (C) de la composición de la presente invención, generalmente estos valores son válidos para los casos en los cuales se puede medir directamente sobre la fracción respectiva, por ejemplo, cuando se separa la fracción producida por separado o producida en la primera etapa de un proceso de multietapa.

15 No obstante, la resina de base también puede ser y preferentemente se produce en un proceso de multietapa en el que, por ejemplo, se producen las fracciones (A), (B) y (C) en etapas posteriores. En tal caso, se pueden deducir las propiedades de las fracciones producidas en la segunda y tercera etapa (o etapas adicionales) del proceso de multietapa a partir de polímeros, que se producen por separado en una etapa individual por medio de la aplicación de condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura idéntica, presiones parciales de los reaccionantes/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción) con respecto a la etapa del proceso multietapa en el que se produce la fracción, y por medio del uso de un catalizador sobre el cual no está presente el polímero previamente producido. Alternativamente, también se pueden calcular las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del proceso de multietapa, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, 19 a 21 de Agosto, 1997, 4:13.

25 De este modo, aunque no se puede medir directamente en los productos del proceso de multietapa, se pueden determinar las propiedades de las fracciones producidas en etapas superiores de dicho proceso de multietapa por medio de la aplicación de cualquiera o ambos métodos. La persona experta será capaz de seleccionar el método apropiado.

30 La manera en la que se produce la composición de moldeo de polietileno de la invención no resulta crítica para la presente invención. La composición se puede producir por medio de mezcla mecánica de las fracciones individuales, por medio de mezcla en reactor o *in situ*, por medio de las combinaciones de dos procesos u otros medios que logren la homogeneización apropiada.

35 Por ejemplo, se puede preparar la composición por medio de mezcla mecánica de las tres fracciones en la cantidad deseada, por ejemplo, usando un aparato convencional de mezcla o preparación de compuestos, tal como un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un amasador Buss o un extrusor de husillo gemelar. En este caso, se tiene que garantizar el hecho de que se logra una homogeneización apropiada.

40 Se preparan por separado las fracciones A, B y C usadas para la mezcla mecánica, con cualquier método convencional de homo o co-polimerización de etileno respectivamente, por ejemplo, reactores en fase gas, reactores semi-continuos o por lotes, en presencia de un catalizador de polimerización. Preferentemente, se producen las fracciones en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, o en una reacción en fase gas.

45 También se puede producir la composición por medio de mezcla *in situ* de al menos dos de las tres fracciones o las tres fracciones. Por mezcla *in situ*, se entiende producción de un polímero multimodal en el que se producen las fracciones ya sea simultáneamente en una etapa de reacción (por ejemplo, por medio del uso de catalizadores diferentes) y/o ya sea en un proceso de multietapa.

50 Se define un proceso de multietapa como un proceso de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones, produciendo cada una o al menos dos fracciones poliméricas en una etapa de reacción por separado, normalmente con condiciones de reacción diferentes en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa anterior que comprende un reactor de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo, polimerizaciones en fase gas, fase de suspensión, fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores en fase gas, reactores de tanque agitados, reactores por lotes etc. (véase por ejemplo el documento WO97/44371 y el documento WO 96/18662).

60 De este modo, se puede preparar la composición de moldeo de polietileno multimodal de la invención por medio de una secuencia de reacción de multietapa que comprende etapas de polimerización sucesivas, que se llevan a cabo en condiciones de reacción diferentes y pre-determinadas, en reactores respectivos dispuestos en serie, para obtener fracciones de polietileno respectivas que tienen pesos moleculares diferentes. Se puede llevar a cabo un proceso de este tipo en un medio de suspensión: en este caso, en primer lugar se polimerizan los monómeros y un regulador de masa molar, preferentemente hidrógeno, en un primer reactor en unas primeras condiciones de reacción en presencia de un medio de suspensión y un catalizador apropiado, posteriormente se transfiere a un segundo reactor y se polimeriza de manera adicional en unas segundas condiciones de reacción, y posteriormente se transfiere a un tercer reactor y se polimeriza de nuevo en unas terceras condiciones de reacción, existiendo

diferencias entre las primeras condiciones de reacción y las segundas y terceras condiciones de reacción, para obtener tres fracciones de polietileno que tienen pesos moleculares diferentes.

En cada método de producción se usa un catalizador de polimerización. Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tal como Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar sobre un soporte, por ejemplo soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio.

Preferentemente, el catalizador es un catalizador de metalloceno. La preparación del catalizador de metalloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con, o de forma análoga con, los métodos conocidos a partir de la bibliografía y está dentro del conocimiento del experto en la técnica.

Dichos metallocenos portan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2, que tiene un enlace- η al metal, por ejemplo, un ligando- η^{2-6} , tal como un ligando- η^5 . Preferentemente, un metalloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, de manera apropiada un titanoceno, circonoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando- η^5 , que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

El compuesto de metalloceno puede tener la fórmula I:



en la que:

cada C_p es de manera independiente un ligando de homo- o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido, por ejemplo, ligando ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; escogiéndose preferentemente uno o más sustituyentes opcionales entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{20} o arilalquilo C_7-C_{20}), cicloalquilo C_3-C_{12} que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C_6-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , $-SiR^3$, $-OSiR^3$, $-SR^3$, $-PR^3_2$ o $-NR^3_2$, siendo cada R^3 de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{20} ; o por ejemplo, en el caso de $-NR^3_2$, los dos sustituyentes R^3 pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que se encuentran unidos.

T es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser por ejemplo, Si, Ge y/o átomo(s) de O, de modo que cada uno de los átomos del puente puede portar sustituyentes de forma independiente, tal como sustituyentes alquilo C_1-C_{20} , tri(alquil- C_1-C_{20})sililo, tri(alquil- C_1-C_{20})siloxi o arilo C_6-C_{20} ; o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tal como silicio, germanio y/o átomo(s) de oxígeno, por ejemplo, $-SiR^1_2$, en el que cada R^1 es de manera independiente un residuo alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o tri(alquil- C_1-C_{20})sililo, tal como un residuo trimetilsililo.

M es un metal de transición del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf.

Cada A es de manera independiente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{20} , ariloxi C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , arilalqueno C_7-C_{20} , $-CH_2-Y$, en la que Y es arilo C_6-C_{20} , heteroarilo C_6-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi C_6-C_{20} , $-NR^2_2$, $-SiR^2_3$ o $OSiR^2_3$, $-SR^2$, $-PR^2_3$, $-SiR^2_3$, $-OSiR^2_3$ o $-NR^2_2$; cada R^2 es de manera independiente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{20} ; o por ejemplo en el caso de $-NR^2_2$, los dos sustituyentes R^2 pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos.

Cada uno de los restos de anillo anteriormente mencionados, solos o como parte de un resto como el sustituyente C_p , A, R^3 o R^1 puede además estar sustituido por ejemplo con un alquilo C_1-C_{20} que puede contener átomos de Si y/o O;

n es 0, 1 o 2, por ejemplo 0 o 1,
m es 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2,
q es 1, 2 o 3, por ejemplo 2 o 3, en el que m+q es igual a la

valencia de M.

Más preferentemente, un compuesto de metalloceno de fórmula II



en la que ambos C_p son un ligando homo- o heterociclopentadienilo opcionalmente sustituido u opcionalmente condensado;

M es Zr o Hf;

y ambos X son $-\text{CH}_2\text{-Y}$, en la que Y es arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{6-20} , alcoxi C_{1-20} , ariloxi C_{6-20} , $-\text{NR}''_2$, $-\text{SiR}''_3$ o OSiR''_3 , siendo R'' un hidrocarbilo C_{1-20} o en el caso de $-\text{NR}''_2$, los dos sustituyentes R pueden formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

5 En la fórmula (II) ambos Cp son un ligando homo- o heterociclopentadienilo opcionalmente condensado y/o opcionalmente sustituido, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido

10 Dicho(s) sustituyente(s) opcional(es) presente sobre el grupo Cp está(n) seleccionado(s) entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C_{1-20} , alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, cicloalquilo- $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, arilo- $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$), heterocicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, heteroarilo C_{5-20} , haloalquilo C_{1-20} , $-\text{NR}'_2$, $-\text{SiR}'_3$ o $-\text{OSiR}'_3$, siendo cada R' un hidrocarbilo C_{1-20} (por ejemplo, alquilo C_{1-20} , alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$) o en el caso de $-\text{NR}'_2$, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno al que se encuentran unidos.

15 Preferentemente, Cp indica ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido con anterioridad. Más preferentemente, Cp indica ciclopentadienilo o tetrahidroindenilo.

20 En una realización preferida, ambos grupos Cp permanecen no sustituidos o ambos están sustituidos con el mismo número y tipo de sustituyente.

Los sustituyentes preferidos incluyen alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} o arilalquilo C_{7-20} .

25 De forma especialmente preferida, los grupos Cp no están sustituidos y portan cualquier sustituyente alquilo C_{1-6} tal como metilo, etilo, isopropilo o n-butilo.

M es Zr o Hf, de forma especialmente preferida Hf.

30 Preferentemente, ambos Y están seleccionados entre arilo C_{6-20} , $-\text{NR}''_2$, $-\text{SiR}''_3$ o OSiR''_3 , en la que R'' es como se ha definido con anterioridad.

Más preferentemente, $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es bencilo o $-\text{CH}_2\text{-SiR}''_3$, siendo R'' alquilo C_{1-6} o arilo C_{6-10} .

35 De forma particular, se prefieren los siguientes compuestos:

Bis(n-butilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(metilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(1,2-dimetilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 40 Bis(n-propilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(i-propilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr dibencilo,
 Bis(tetrahidroindenil)Zr dibencilo,
 Bis(n-butilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,
 45 Bis(n-propilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,
 Bis(i-propilciclopentadienil)Hf $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$,
 Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$.

El compuesto más preferido es bis(n-butilciclopentadienil)Hf dibencilo.

50 La preparación de los metallocenos usados de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo, por consiguiente o de forma análoga, con métodos conocidos a partir de la bibliografía y se encuentra dentro del conocimiento de la persona experta en el campo.

55 Los compuestos de metalloceno de fórmula I se pueden producir por ejemplo, como se describe en el documento EP 1 462 464.

60 Preferentemente, la composición de catalizador usada en la invención además comprende un soporte impregnado en alumoxano preparado por medio de contacto de un alumoxano o un alumoxano modificado con sílice como material de vehículo inerte. Existe una variedad de métodos para la preparación de alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitantes se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218 y el documento WO 94/10180.

Preferentemente, se usan los alumoxanos, en particular metilalumoxano o metilalumoxano modificado, isobutilalumoxano, por ejemplo TIBAO (tetraisobutilalumoxano) o HIBAO (hexaisobutilalumoxano) para impregnar el soporte.

Más preferentemente, se usa metilalumoxano (MAO).

La proporción en moles de Al del componente de alumoxano con respecto al metal del catalizador de sitio único está dentro del intervalo de entre 0,3:1 a 2000:1, preferentemente 20:1 a 800:1, y del modo más preferido de 50:1 a 500:1.

Preferentemente, se usa sílice como vehículo inerte. Se pueden escoger el área superficial, volumen de poros y tamaño de partícula de la sílice de acuerdo con los requisitos del proceso de polimerización específico, en el que se usan los catalizadores. Normalmente, se pueden usar las partículas de sílice que tienen un área superficial dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g (método BET), volumen de poros dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6,0 m²/g, y tamaño medio de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 µm. La sílice puede ser granular, aglomerada, pirógena o de otra forma.

Es preferible calcinar el material de vehículo, es decir, tratarlo térmicamente con aire y posteriormente con un gas no reactivo tal como nitrógeno. Preferentemente, el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura mayor de 100 °C, más preferentemente de 200 °C o más, por ejemplo, 200-800 °C, en particular de aproximadamente 600 °C. Preferentemente, el tratamiento de calcinación se lleva a cabo durante varias horas, por ejemplo de 2 a 30 horas, más preferentemente aproximadamente 10 horas.

Se obtiene el soporte impregnado en alumoxano por medio del contacto de un alumoxano con sílice y calentamiento hasta una temperatura de 50 °C a 100 °C. Se usa sílice que contiene alumoxano como soporte para el metaloceno de fórmula (I) o (II). Preferentemente, el soporte impregnado con alumoxano contiene menos de un 15,0 % en peso de aluminio, más preferentemente de un 9,0 a un 14,5 % en peso, y del modo más preferido de un 10,0 a un 14,0 % en peso de aluminio, basado en el peso total del material de soporte y alumoxano.

Preferentemente, el catalizador se carga sobre el material de soporte con una cantidad de un 0,05 a un 4 %, preferentemente de un 0,1 a un 3,0 %, especialmente de un 0,2 a un 2,0 %, en peso del material activo con respecto al peso seco del material de soporte.

Aplicaciones

Se puede usar la mezcla de la invención para formar tuberías u otros artículos tales como películas o productos moldeados. De forma crucial, la invención permite la adición de pequeñas cantidades de componente de HMW a la mezcla. Este componente contribuye a un rendimiento ESCR mejorado y, siguiendo la invención esto se puede lograr sin que exista ninguna in-homogeneidad en la mezcla.

Dichas mezclas son particularmente apropiadas para la producción de tuberías, para aplicaciones de moldeo y aplicaciones de alambre y cable.

Ahora se define la invención en relación con los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una microfotografía clara de la mezcla H-30 que muestra separación de fases.

La Figura 2 muestra dos picos de la curva para la mezcla H-30.

La Figura 3 muestra la microfotografía clara de la mezcla 2.

La Figura 4 muestra el DSC de la mezcla 2 que muestra un pico sobre la curva.

La Figura 5 muestra la microfotografía clara de la mezcla 3.

La Figura 6 muestra el DSC de la mezcla 3 que muestra una protuberancia distinta sobre la curva.

La Figura 7 muestra la microfotografía clara de la mezcla 4.

La Figura 8 muestra el DSC de la mezcla 4 que muestra un pico sobre la curva.

La Figura 9 muestra la configuración de husillo del extrusor de husillo gemelar usado en la mezcla.

Parte experimental y ejemplos

1 Definiciones y métodos de medición

GPC: peso moleculares medios, distribución de peso molecular e índice de polidispersidad (Mn, Mw, MWD, PDI)

Se determinaron los pesos moleculares medios (Mw, Mn), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos por medio del índice de polidispersidad, $PDI = Mw/Mn$ (en el que Mn es el peso molecular medio expresado en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) por medio de Cromatografía de Permeabilidad

de Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en continuo con columnas de gel 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 209,5 µl de la disolución de muestra por análisis. Se calibró la columna usando una calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP son como para ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras disolviendo 0,5 – 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y se mantuvo durante un máximo de 3 horas a un máximo de 160 °C con agitación continua moderada antes de la introducción de las muestras en el instrumento de GPC.

Se determinó la densidad del polímero de acuerdo con ISO 1183-1987 método D sobre muestras moldeadas por compresión.

Caudal en masa fundida

Se determina el caudal en masa fundida (MFR) de acuerdo con ISO 1133 y viene indicado en g/10 min. El MFR es un indicativo de la capacidad de fluencia, y además de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor es el caudal en masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. Se determina el MFR a 190 °C y se puede determinar a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR190/2), 5 kg (MFR190/5) o 21,6 kg (MFR190/21).

Se midió el contenido de monómero de los productos obtenidos de manera conocida basada en espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN-13C, usando un espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con un soporte lógico Nicolet Omnic FTIR.

Se moldearon por compresión las películas que tenían un espesor de aproximadamente 220 a 250 µm a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonómero. Se midieron los espesores a partir de los cinco últimos puntos de la película. Posteriormente, se frotaron las películas con papel de lija para eliminar reflexiones. No se tocaron las películas con la mano para evitar la contaminación. Para cada muestra y muestra de calibración, se prepararon al menos dos películas. Se sometieron las películas a compresión a partir de microgránulos por medio del uso de una prensa para películas Graceby Specac a 150 °C usando un tiempo de precalentamiento de 3 + 2 minutos, un tiempo de compresión de 1 minuto y un tiempo de enfriamiento de 4 a 5 minutos. Para las muestras de peso molecular muy elevado, se puede prolongar el tiempo de precalentamiento o se puede aumentar la temperatura.

Se determinó el contenido de comonómero a partir de la absorbancia al número de onda de aproximadamente 1378 cm⁻¹. El comonómero usado en las muestras de calibración fue el mismo que el comonómero presente en las muestras. El análisis se llevó a cabo usando la resolución de 2 cm⁻¹, amplitud de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ y el número de barridos electrónicos de 128. Se analizaron al menos dos espectros para cada película.

Se determinó el contenido de comonómero a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm⁻¹. Se mide la absorbancia como la altura del pico seleccionando la denominada línea base corta o larga o ambas. La línea base corta se dibuja en aproximadamente 1410-1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea base larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm⁻¹. Es necesario llevar a cabo las calibraciones de forma específica para cada tipo de línea base. De igual forma, el contenido de comonómero de la muestra desconocida tiene que estar dentro del intervalo de los contenidos de comonómero de las muestras de calibración.

DSC

Se mide la temperatura de fusión T_m con un dispositivo de calorimetría de barrido diferencial Mettler TA820 (DSC) sobre muestras de 3 ± 0,5 mg de acuerdo con ISO 11357-3:1999. Se obtienen las temperaturas de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión como los picos de las endotermas y exotermas.

Microscopia de luz

Se llevó a cabo microscopia de luz a partir del polímero formado usando secciones finas de alrededor de 20 micrómetros de espesor.

Ejemplo 1

Con el fin de determinar la ventana de miscibilidad de las mezclas LMW/HMW, se preparan mezclas binarias escogiendo una fracción de homopolímero HMW B) y una fracción de copolímero LMW A) con elevado contenido en comonómero.

Para observar la influencia de un tercer componente polimérico, se prepararon dos series diferentes de mezclas ternarias, mezclando los componentes puros de las mezclas binarias mencionadas anteriormente con una fracción de copolímero MMW C), o una fracción de homopolímero MMW.

5 2 Preparación de catalizador

Ejemplo 2.1: Preparación de complejo de metaloceno:

10 El complejo de catalizador usado en los ejemplos de polimerización fue bis(n-butil-ciclopentadienil)hafnio dibencilo, $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, y se preparó de acuerdo con "Catalyst Preparation Example 2" del documento WO 2005/002744, comenzando a partir de dicloruro de bis(n-butil ciclopentadienil)hafnio (suministrado por Witco).

15 Se llevó a cabo la preparación de catalizador en un reactor por lotes de 160 l en cuyo interior se añadió una disolución de complejo de metaloceno. La velocidad de mezcla fue de 40 rpm durante la reacción y 20 rpm durante el secado. Se lavó el reactor con precaución con tolueno antes de la reacción y se sometió a inertización con nitrógeno tras la adición de sílice.

Ejemplo 2.2: Preparación de la composición de catalizador

20 En primer lugar, se sometieron a formación de suspensión 10,0 kg de sílice activada (vehículo de sílice comercial, XP02485, que tenía un tamaño medio de partícula de 20 μm , suministrador: Grace) en 21,7 kg de tolueno seco a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió la suspensión de sílice a 14,8 kg de metilalumoxano de 30 % en peso en tolueno (MAO, suministrado por Albemarle) durante 3 horas. Posteriormente, se calienta la mezcla de MAO/sílice hasta 79 °C durante 6 horas y posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente de nuevo.

25 Se hizo reaccionar la disolución resultante con 0,33 kg de $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en tolueno (67,9 % en peso) durante 8 horas a temperatura ambiente.

30 Se secó el catalizador bajo purga de nitrógeno durante 5,5 horas a 50 °C.

El catalizador obtenido tuvo una proporción molar de Al/Hf de 200, una concentración de Hf de un 0,44 % en peso y una concentración de Al de un 13,2 % en peso.

35 3 Componentes de polietileno

Ejemplo 3.1: Preparación de las Fracciones A, B y C

40 Se produjeron por separado la fracción de copolímero de etileno de bajo peso molecular A (fracción LMW_c), fracción de homo/copolímero de etileno de peso molecular medio (fracción MMW) y una fracción de homopolímero de etileno de alto peso molecular (fracción HMW_h), en una planta que tenía un reactor de prepolimerización (prepolimerizador de tipo bucle de 0,05 m³) y un reactor de bucle (0,5 m³). Se alimentó el catalizador preparado anteriormente en el reactor de prepolimerización en forma de suspensión oleosa de un 15 % en peso (primol 352). La Tabla 1 divulga parámetros de reacción adicionales.

Tabla 1

Fracción	LMW _c	MMW _b	MMW _a	HMW _h
Prepolimerización				
T [°C]	60		60	60
Presión [bar]	58	60	59	60
Alimentación de catalizador [g/h]	19,9	29,7	31,3	30,9
Alimentación antiestática [ppm] Octastat 3000	0	5,0	0	5,0
Alimentación de etileno [kg/l]	0	2	0	2,0
Alimentación de H ₂ [g/h]	0	1	0	0,7
Alimentación de propano [kg/h]	34,3	47	34,3	47,4
Bucle				
T [°C]	74	85	85	85
Presión [bar]	57	57	57	56
Alimentación de etileno (C ₂) [kg/l]	35	37	38	34
Alimentación de H ₂ [g/h]	12	1,8	1,2	0
Alimentación de hexeno (C ₆) [kg/h]	5,2	0	2,3	0
Alimentación de propano [kg/h]	67	82	67	82
Concentración de C ₂ [% en moles]	6,2	6,2	4,8	5,9
Proporción H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	0,5	0,07	0,09	0,02
Proporción C ₆ /C ₂ [mol/kmol]	219	-	106	-
Tasa de producción [kg/h]	33,4	34,0	37,7	31,0

Propiedades				
Irganox B225 añadido [ppm]	2000	2000	2000	2000
MFR _{190/2} [g/10 min]	370	0,93	0,7	-
MFR _{190/21} [g/10 min]	-	17	13	0,88
Densidad [kg/m ³]	922	955	923	944
M _w [kg/mol]	24	129	135	294
Contenido-C ₆ [% en peso]	8,3	-	4,6	-

Por tanto, se usaron los siguientes materiales:

		MFR2	Mw	MWD	Tm	C6	Densidad
LMW	Unimodal copo	370	24.000	4,3	118,7	8,3	922
HMW	Uni homo	0,04	294000	2,4	134,3	-	944
HMW _a	Uni copo	0,7	135000	2,3	119,1	4,6	923
MMW _b	Uni homo	0,93	129000	2,6	133,9	-	955

5 3.2 Preparación de la mezcla de polietileno

Se mezclaron las tres fracciones y se homogeneizaron en masa fundida en un extrusor. Se llevó cabo la preparación de compuestos por medio de amasado en un extrusor de husillo gemelar en co-rotación de engranaje Prism TSE 16 que tenía un diámetro de husillo D de 16 mm y una proporción L/D de 25, usando husillos de mezcla de alta intensidad equipados con bloques de amasado (véase la Figura 9) El perfil de temperatura a lo largo de la longitud del husillo se ajustó a 210 °C / 215 °C / 220 °C / 215 °C / 210 °C, usando una tasa de salida: de 1-1,5 kg/h y una velocidad de husillo de 200 RPM. Se sometió a extrusión cada composición dos veces para garantizar una homogeneización apropiada. Se prepararon las siguientes mezclas:

15 Mezclas binarias (comparativa)

Mezcla	% en peso LMW	% en peso HMW	Tm de fusión °C
H-90	10	90	No procesable
H-70	30	70	132
H-50	50	50	129
H-30	70	30	Inhomogéneo
H-10	90	10	Inhomogéneo

La Figura 1 muestra la microfotografía clara de H-30 que muestra separación de fases. DSC (Figura 2) muestra dos picos sobre la curva de fusión. Existe una protuberancia distinta a Tm 108 °C. Esta mezcla no es homogénea. A medida que disminuye el componente HMW en cantidad, empeora progresivamente la homogeneidad obtenida.

Mezclas ternarias

Mezcla	% en peso de LMW	% en peso de MMW _a	% en peso de MMW _b	% en peso de HMW	Tm °C
1	20	20		60	131
2	40	20		40	128,2
3#	60	20		20	Inhomogénea
4	20	60		20	124,7
5	20		20	60	133
6	40		20	40	130
7#	60		20	20	Inhomogénea
8	20		60	20	133
# ejemplos comparativos					

La Figura 3 muestra la microfotografía clara de la mezcla 2. DSC de la mezcla 2 (Figura 4) muestra un pico sobre la curva de fusión. Esta mezcla es homogénea.

La Figura 5 muestra la microfotografía clara de la mezcla 3 que exhibe una inhomogeneidad local. DSC de la mezcla 3 (Figura 6) muestra una protuberancia distinta sobre la curva de fusión. Esta mezcla no es homogénea.

La Figura 7 muestra la microfotografía clara de la mezcla 4. DSC de la mezcla 4 (Figura 8) muestra un pico sobre la curva de fusión. Esta mezcla es homogénea.

Por tanto, las mezclas de la invención exhiben un punto de fusión individual en DSC y son homogéneas.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polietileno que consiste esencialmente en tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen distintos pesos moleculares:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
 B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y
 C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol
 de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

2. Una mezcla de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste esencialmente en tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen pesos moleculares distintos:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
 B) de un 18 a un 40 % en peso de una fracción homopolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y una densidad mayor de 940 kg/m³; y
 C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol;
 de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

3. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende de un 18 a un 40 % en peso de la fracción B, preferentemente de un 18 a un 30 % en peso.

4. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la fracción B es un homopolímero.

5. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el porcentaje en peso de cualquier fracción B o fracción C (o ambas) supera el de la fracción A.

6. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la fracción A es un copolímero, especialmente un copolímero de etileno y hexeno.

7. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la densidad de la fracción C es de 940 a 960 kg/m³.

8. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la mezcla tiene un punto de fusión de 127 a 135 °C.

9. Una mezcla de polietileno como en cualquiera reivindicación anterior, en la que cada fracción forma al menos un 15 % en peso de la mezcla.

10. Una mezcla de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la fracción A es un copolímero, la fracción B es un homopolímero y la fracción B forma al menos un 18 % en peso de la composición.

11. Una composición que comprende una mezcla como la de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Un artículo que comprende la mezcla de las reivindicaciones 1 a 10 tal como una película, pieza moldeada, cable de alambre o tubería.

13. Un método para mejorar la homogeneidad de una mezcla de polietileno que comprende mezclar tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A, (B) y (C) que tienen distintos pesos moleculares:

- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
 B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y
 C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol;
 de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

14. Un método para ampliar la ventana de miscibilidad para mezclar una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular A) con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol y una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular B) con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol, que comprende añadir una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio C) con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol de forma que la mezcla de polietileno comprende de un 10 a un 50 % en peso de la fracción A), de un 18 a un 60 % en peso de la fracción B) y de un 10 a un 70 % en peso de la fracción C), y de este modo la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).
15. Un proceso para la preparación de una mezcla de polietileno como en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende mezclar:
- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
- B) de un 18 a un 60 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por encima de 250 kg/mol y
- C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un peso molecular promedio en peso M_w dentro del intervalo de 100 a 200 kg/mol para formar una mezcla que tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).
16. Una mezcla de polietileno que consiste esencialmente en tres fracciones de homo- o copolímero de etileno (A), (B) y (C) que tienen distintos pesos moleculares:
- A) de un 10 a un 50 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 40 kg/mol;
- B) de un 18 a un 60 % en peso, preferentemente de un 18 a un 40 % en peso, de una fracción de homo- o copolímero de alto peso molecular con un $MFR_{190/21}$ menor de 10 g/10 min; y
- C) de un 10 a un 70 % en peso de una fracción de homo- o copolímero de peso molecular medio con un $MFR_{190/21}$ mayor que el de la fracción B y dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min; de modo que la mezcla de polietileno tiene un pico de fusión individual, determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Figura 1



Figura 2

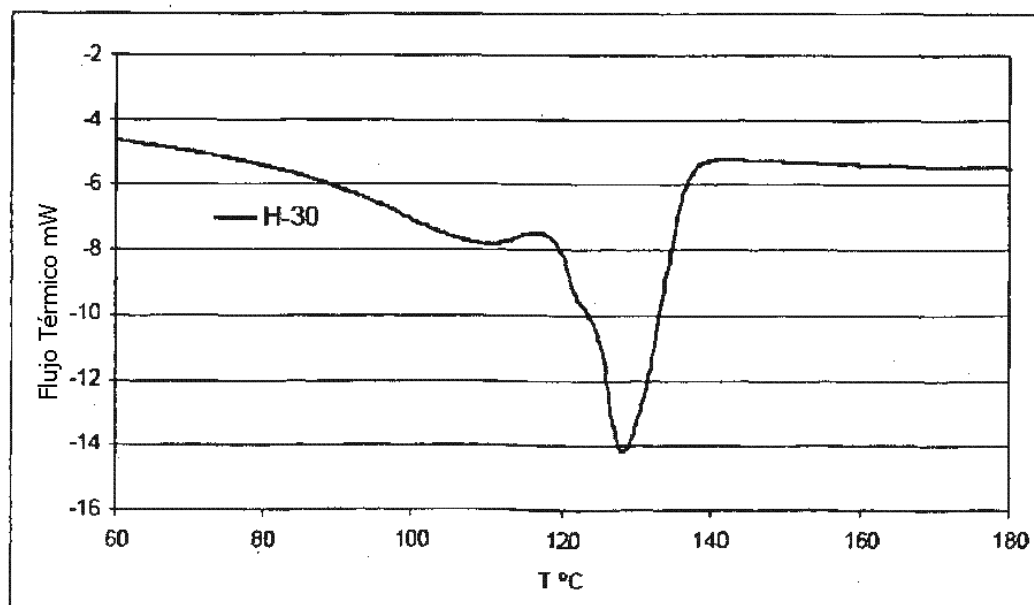


Figura 3



Figura 4

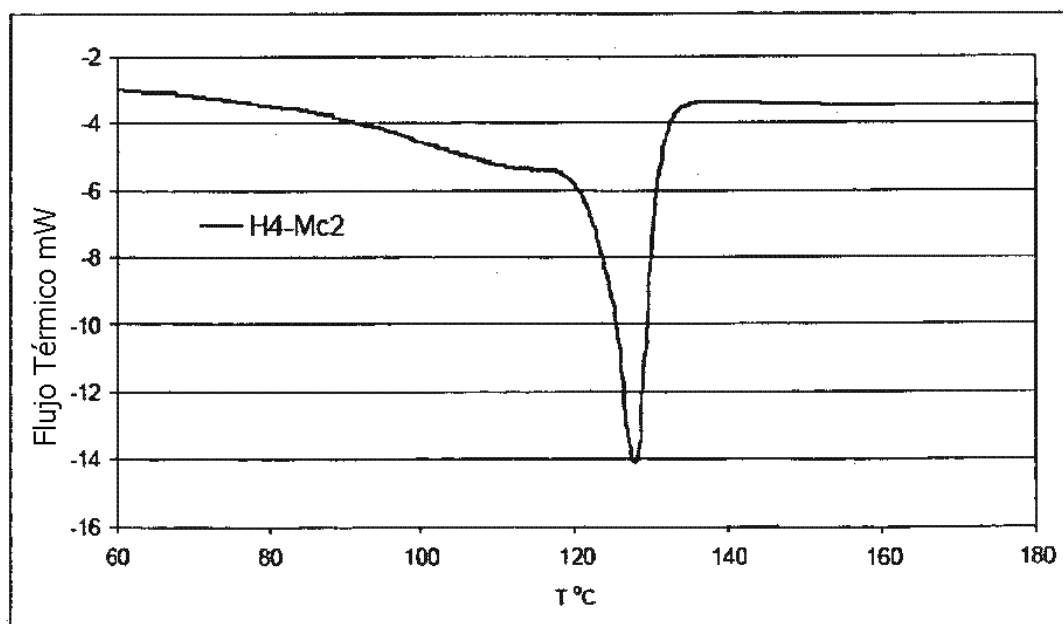


Figura 5

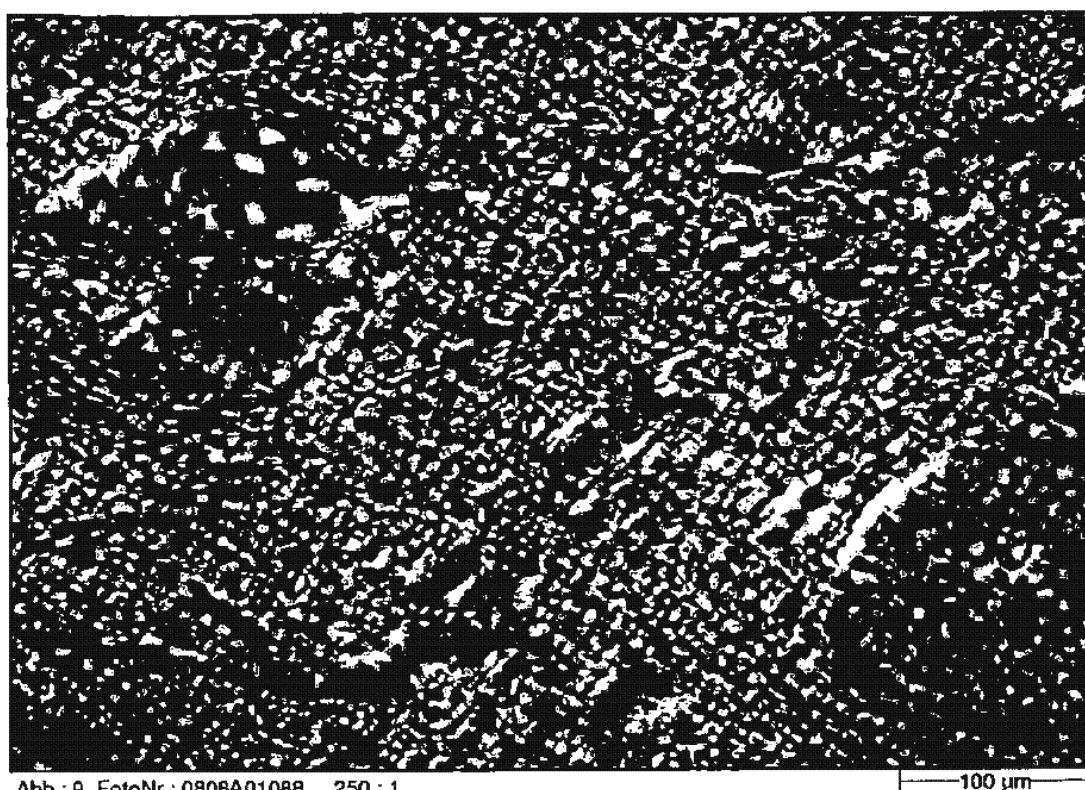


Figura 6

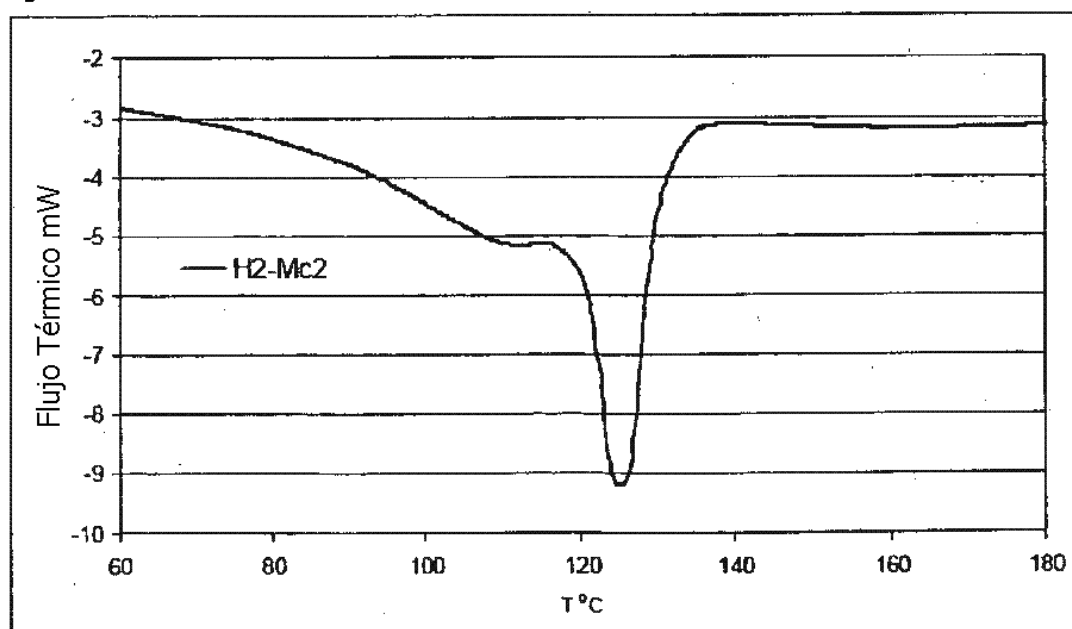


Figura 7

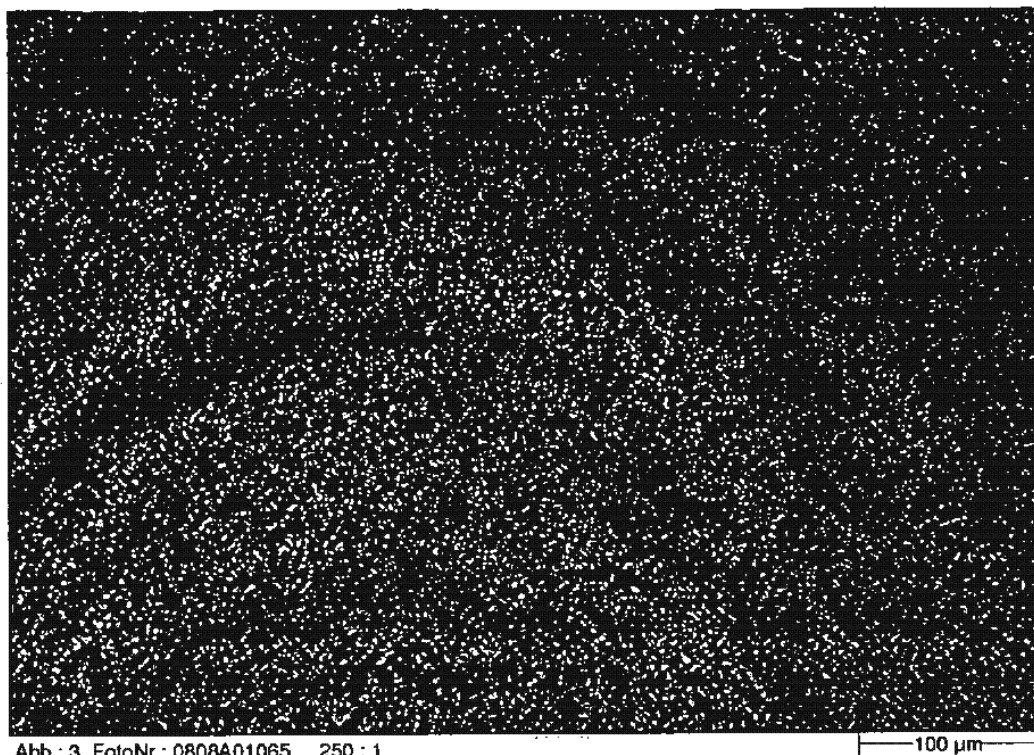


Figura 8

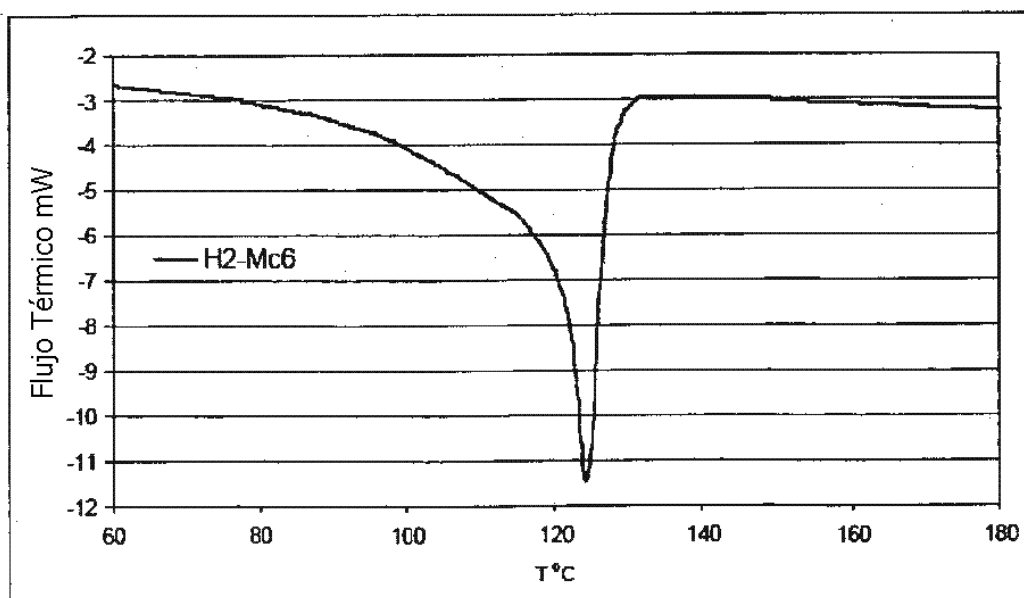


Figura 9

Husillo Nº. 1



Medición Amasado Transporte Amasado Alimentación