(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 549 178**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/02	(2006.01)
C08F 2/14	(2006.01)
C08F 4/02	(2006.01)
C08F 4/654	(2006.01)
C08F 4/655	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2005** **E 09013267 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015** **EP 2157104**

(54) Título: **Composiciones de polímeros de etileno**

(30) Prioridad:

07.07.2004 US 585867 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2015

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

SCHOUTERDEN, PATRICK J.C.;
NICASY, RUDDY A.J.;
MUNJAL, SARAT J.C.;
JORGENSEN, ROBERT J. y
WAGNER, BURKHARD E.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 549 178 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polímeros de etileno

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros de etileno obtenibles mediante un proceso y a artículos de manufactura a partir del mismo.

Las composiciones de polímeros de etileno para su uso en artículos moldeados, tales como tuberías, recipientes, revestimientos para cables y aislamientos, y películas requieren un buen equilibrio de propiedades mecánicas, resistencia química, propiedades de procesado y propiedades ópticas. Aunque es deseable un peso molecular relativamente alto del polímero, en combinación con una deseada mayor densidad de la composición para potenciar determinadas propiedades mecánicas, la capacidad de procesado de la composición se reduce a mayor peso molecular. Por esta razón, se han propuesto para abordar estos problemas composiciones que contienen componentes poliméricos de alto peso molecular y bajo peso molecular.

Tales composiciones pueden obtenerse mediante mezclado físico, por ejemplo, por medio de extrusoras o en otros mezcladores, pero de forma ventajosa se producen en un proceso de reacción de varias etapas con el fin de evitar la energía y costo extras y el menor grado de mezcla homogénea asociado con procesos de mezcla física.

En general, en la producción de composiciones poliméricas, es deseable el uso de catalizadores, que tienen pequeños diámetros de partícula, debido a que tales catalizadores tienen en general alta actividad, lo cual da lugar a una economía de proceso. Sin embargo, en el caso de procesos de varias etapas, para producir composiciones de polímeros de etileno que cuales son conocidas en la técnica, el uso de catalizadores que tienen pequeños diámetros de partícula puede ser problemático. Por ejemplo, en la solicitud de PCT WO 94/22948, que se refiere a un proceso de fabricación de homopolímeros y copolímeros olefínicos que una distribución de peso molecular bimodal, se aprecia que, en un proceso de varias etapas, los finos producidos en el primer reactor son catalíticamente muy activos, lo que significa que tienden a provocar sobrecalentamiento local y formación de geles en el producto final.

Por tanto, existe una necesidad de reducir los niveles de gel en composiciones de polímeros de etileno producidas en un proceso de varias etapas, en el que la primera etapa se lleva a cabo en un reactor en suspensión.

La presente invención se refiere a una composición de polímero de etileno obtenible por un proceso que comprende polimerizar etileno, solo, o con un comonómero, para producir un polímero de etileno en una primera etapa, transferir el polímero producido en la primera etapa a una segunda etapa, en la cual se polimeriza el etileno de la segunda etapa, solo, o con un comonómero, en presencia del polímero producido en la primera etapa, y en el que la primera etapa es una etapa de polimerización en suspensión, y la polimerización en la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende: (a) un precursor de catalizador sólido que comprende un metal de transición seleccionado de titanio y vanadio; magnesio, un haluro, un dador de electrones, y un material en partículas sólido que comprende un óxido inorgánico, y (b) un compuesto de organoaluminio; y en el que el diámetro medio de partículas del precursor de catalizador sólido, basado en el volumen total del precursor de catalizador sólido, D_{50}, varía de 1 a 13 micrómetros,

teniendo dicha composición una densidad de 0,915 a 0,970 g/cm^3 y un MI_5 de 0,02 a 3,5 dg/min, y en el que la composición tiene

(a) menos de 6 geles por m^2 de un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menos de 100 geles por m^2 de un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, en el que el número y tamaño de los geles se determinan en una muestra de 5 m^2 de una película colada de 50 micrómetros de grosor preparada a partir de la composición de polímero de etileno, y

(b) un módulo de Young de flexión, medido en un aparato Instron según la norma ISO 178, mayor de 1340*{1-exp[-235*(densidad - 0,9451)]} o

(c) un módulo de Young de flexión mayor de 1355*{1-exp[-235*(densidad - 0,9448)]}.

La invención también se refiere un artículo de fabricación obtenido por el proceso de la presente invención. La composición de etileno puede contener homopolímeros, copolímeros, terpolímeros u otros multipolímeros (polímeros que contienen más de dos comonómeros) de etileno. Comonómeros adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, α-olefinas de C_3-C_{20} y dienos. La presente invención se refiere también a composiciones de polímeros de etileno que son particularmente adecuadas para recipientes moldeados por soplado de reducido grosor para productos domésticos e industriales. Las composiciones de la invención proporcionan productos moldeados con rigidez incrementada comparada con otras resinas de densidades similares.

La rigidez incrementada se describe como “módulo de Young de flexión de 3 puntos”, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$F > 1340*\{1-\exp[-235*(\rho - 0,9451)]\} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$F > 1355*\{1-\exp[-235*(\rho - 0{,}9448)]\} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

siendo F = módulo de Young de flexión de 3 puntos (MPa),

ρ = densidad (g/cm^3) y

a1, a2 y a3 son cada uno un coeficiente.

La invención también proporciona una composición de polímero de etileno que tiene una densidad de 0,915 - 0,970 g/cm^3, un MI_5 de 0,02 - 3,5 g/10 min, y en la que la composición tiene un módulo de Young de flexión, medido en un aparato Instron de acuerdo con la norma ISO 178, mayor de 1340*{1-exp[-235*(ρ - 0,9451)]}, y también proporciona dicha composición en combinación con una o más características adicionales como se discute en la presente memoria.

La invención también proporciona una composición de polímero de etileno, que tiene una densidad de 0,915 - 0,970 g/cm^3, un MI_5 de 0,02 - 3,5 g/10 min, en la que la composición tiene un módulo de Young de flexión mayor de 1355*{1-exp[-235*(ρ - 0,9448)]}, y también proporciona dicha composición en combinación con una o más características adicionales como se discute en la presente memoria.

La invención también proporciona composiciones, preparadas mediante los procesos descritos en la presente memoria, y en la que la composición comprende una resina de polietileno bimodal, y en la que, en una realización, la resina de polietileno bimodal comprende un polímero de etileno de alto peso molecular y un polímero de etileno de bajo peso molecular, y

en la que el polímero de etileno de bajo peso molecular tiene un MI_2 de 10 g/10 min a 1000 g/10 min, y una densidad de al menos 0,920 g/cm^3, y

en la que la composición tiene una densidad de 0,915 g/cm^3 a 0,970 g/cm^3. La invención también proporciona composiciones con una o más características diferentes a las descritas en la presente memoria.

La figura 1 representa el módulo de Young de flexión frente a perfiles de densidad.

En el proceso descrito en la presente memoria, las composiciones de polímero de etileno se preparan polimerizando etileno, solo, o con un comonómero, para producir polímero de etileno en varias etapas. El proceso puede llevarse a cabo, llevándose a cabo las diferentes etapas subsiguientemente en el mismo reactor, en un reactor que tiene varias etapas o zonas de reacción, o en una serie de reactores, consistiendo cada uno en una o más etapas. En todas las realizaciones de la presente invención, el polímero producido en una etapa más temprana es transferido a una etapa posterior, en la cual se polimeriza el etileno de etapa posterior, solo, o con un comonómero, en presencia de polímero producido en una etapa anterior. La polimerización en cada etapa se produce de forma típica mediante una polimerización en suspensión, sin embargo, la polimerización puede producirse mediante otro tipo de polimerización, tal como una polimerización de fase gaseosa.

En el proceso descrito en la presente memoria, la primera etapa es preferiblemente una etapa de polimerización en suspensión. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero en forma de partículas sólidas en un medio diluyente líquido de polimerización, al cual se añaden etileno, opcionalmente comonómeros, catalizador y opcionalmente, un agente de control de peso molecular, tal como hidrógeno. La suspensión que incluye el polímero y diluyente líquido, también referida como suspensión, es extraída de la primera etapa, preferiblemente de manera intermitente o continua, seguido, opcionalmente, por separación de todo o parte del monómero, diluyente y otros componentes, tales como componentes volátiles. Así, los componentes separados pueden reciclarse de manera opcional, después de una destilación, a la primera etapa de reacción. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es normalmente un hidrocarburo, que es líquido en las condiciones de polimerización empleadas. El diluyente empleado será líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Ejemplos de diluyentes son compuestos hidrocarbonados alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano o dodecano; compuestos hidrocarbonados alicíclicos tales como, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; y compuestos hidrocarbonados aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno o etilbenceno. Diluyentes preferidos son alcanos que de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente, propano, isobutano, isopentano y hexano, o mezclas de los mismos.

La etapa de reacción que sigue a la primera etapa de polimerización en suspensión es una etapa de polimerización en fase gaseosa, una etapa de polimerización en masa, una etapa de polimerización en solución o una etapa de polimerización en suspensión. En una realización preferida, la segunda etapa es una etapa de polimerización en suspensión. En otra realización preferida de la presente invención, el proceso consiste en dos o tres etapas de polimerización en serie. En general, se prefiere que todas las etapas de reacción sean etapas de reacción en suspensión, debido a que éstas son menos susceptibles de ensuciar los reactores de fase gaseosa, cuando se usan catalizadores con pequeños diámetros de partícula. Por otro lado, en procesos de varias etapas, que emplean solo etapas de reacción en suspensión, generalmente no es necesario extraer el diluyente entre etapas de reacción.

El proceso de varias etapas opcionalmente es precedido por un paso de prepolimerización de catalizador, dicha

etapa no se considera una etapa de la reacción de varias etapas. De forma típica, en una etapa de prepolimerización de catalizador, se produce menos de 5 por ciento en peso, deseablemente menos de 3 por ciento en peso, y muy preferiblemente menos de 1 por ciento en peso de polímero, basado en el peso total de la composición de polímero de etileno.

El proceso de varias etapas se lleva a cabo preferiblemente para producir desde 5 a 90 por ciento en peso de polímero en el primer reactor, y preferiblemente de 10 a 80 por ciento en peso, basado en la composición de polímero de etileno total. En una realización preferida, el proceso consiste en dos etapas, en el que, en la primera etapa, se produce de 20-80 por ciento en peso de polímero, y en la segunda etapa, se produce de 80-20 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de polímero de etileno. En una realización más preferida, el proceso consiste en dos etapas, en el que, en la primera etapa, se produce de 40-60 por ciento en peso de polímero, y en la segunda etapa, de 60-40 por ciento en peso.

En el proceso descrito en la presente memoria, las polimerizaciones pueden llevarse a cabo en cualquier reactor adecuado conocido en la técnica. En general, se usan los reactores tipo depósito, reactores de bucle, columnas de borboteo, reactores tubulares o reactores multitubulares. Los reactores pueden incluir agitadores, bombas, transportadores de tornillo, mezcladores estáticos, rociadores, dispositivos de distribución y redistribución o deflectores. Los reactores pueden incorporar más de una etapa de reacción. Tales reactores pueden ser reactores tipo depósito con recirculación interna o recirculación externa a través de una etapa de reacción de flujo pistón, reactores de columna o reactores de anillo y disco con varias etapas de reacción o reactores con alimentación múltiple, y boquillas de salida, dispuestas de forma que la composición o morfología del polímero sean diferentes en partes separadas del reactor. Las etapas de reacción pueden individualmente ser enfriadas, calentadas u operadas de manera adiabática.

En una realización del proceso, el proceso es operado de forma continua, y la primera etapa comprende un depósito, que es opcionalmente un depósito agitado, siempre que una sección de circulación externa, preferiblemente una sección tubular o multitubular, extraiga suspensión producida en el reactor y la haga circular a través de la sección de circulación externa de vuelta al reactor. El depósito y la sección de circulación externa son operados cada uno independientemente de manera adiabática o no adiabática. Pueden alimentarse al depósito etileno fresco y precursor de catalizador sólido. Resulta ventajoso extraer toda o preferiblemente una porción de la suspensión que entra en la sección de circulación externa desde el reactor tipo depósito, desde dicha etapa a un punto en la sección de circulación externa después de que ha pasado a través de al menos una porción de dicha sección. En otra realización, la primera etapa es un depósito provisto de circulación externa a través de una sección tubular o multitubular, como se describe antes, en la que se alimenta etileno fresco al depósito, pero en la que el precursor de catalizador sólido es alimentado a la sección (multi-)tubular, y toda o preferiblemente una porción de la suspensión que entra a la sección de circulación externa del reactor tipo depósito, es extraída de dicha etapa en un punto en la sección de circulación externa después de que ha pasado a través de al menos una porción de dicha sección, y antes del punto en el que el precursor de catalizador sólido es añadido a la sección de circulación externa. Preferiblemente, el punto en la sección de circulación externa en el que se retira suspensión de la primera etapa, se elige de forma que a la suspensión le lleva al menos 30 segundos, preferiblemente al menos 60 segundos, y más preferiblemente al menos 90 segundos, pero de manera ventajosa, no más de 600 segundos, preferiblemente no más de 400 segundos fluir desde el reactor tipo depósito a dicho punto de descarga de suspensión en la sección de circulación externa. Estas realizaciones permiten un aumento en el tiempo de residencia medio del catalizador en la primera etapa, mientras que al mismo tiempo, garantizan un tiempo de residencia mínimo de las partículas de catalizador en la primera etapa, lo cual puede controlarse por el diseño de la sección de circulación externa, velocidad de recirculación de la suspensión y localización del punto de descarga de suspensión. Estas realizaciones pueden dar como resultado una reducción adicional de formación de gel en posteriores etapas de reacción.

Si se usa una etapa de polimerización de fase gaseosa después de la primera etapa o etapas posteriores, puede llevarse a cabo en reactores bien conocidos de la técnica, por ejemplo, en un reactor fluidizado o tipo depósito agitado, como se describe en la patente europea EP-A-713 888, o la patente estadounidense n.º 5.589.539, cuyas características relevantes son incorporadas en la presente por referencia.

En el proceso descrito en la presente memoria, cada etapa puede ser operada de forma continua, en modo discontinuo o en modo de semicontinuo, preferiblemente de forma continua. El diluyente, monómero de etileno, comonómero opcional y agente de control de peso molecular, si están presentes, pueden añadirse en cada etapa, por separado, con el fin de permitir el control de las condiciones de reacción por separado para cada etapa.

El sistema de catalizador usado comprende un precursor de catalizador sólido, que comprende un metal de transición seleccionado del grupo de titanio y vanadio; y comprende además magnesio, un haluro, y un material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico, y opcionalmente un dador de electrones.

El magnesio puede usarse en la producción del precursor de catalizador sólido como magnesio metálico, que generalmente reacciona con otros componentes de catalizador para formar compuestos de magnesio, o el magnesio puede usarse en la forma de un compuesto de magnesio. Los compuestos de magnesio adecuados que pueden usarse en la preparación del precursor de catalizador sólido incluyen haluros de magnesio y compuestos de organomagnesio. En una realización preferida, se usan haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio

($MgCl_2$), bromuro de magnesio ($MgBr_2$), yoduro de magnesio (MgI_2). En una realización más preferida, el haluro de magnesio es cloruro de magnesio.

El metal de transición usado en la preparación del componente precursor de catalizador sólido está seleccionado de titanio o vanadio. En una realización preferida el metal de titanio o vanadio está en la forma de un compuesto de la fórmula siguiente:

$$M(R)_a X_b,$$

en la que M es titanio o vanadio, R es R^i u OR^i u $OCOR^i$, donde R^i es un radical hidrocarbonado aromático o alifático de C_1 a C_{14}, X está seleccionado de Cl, Br, I o mezclas de los mismos, “a” es 0 o 1, “b” es 2 a 4, inclusive, y a+b = 3 o 4. Compuestos de titanio ejemplo incluyen $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$, $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$, o mezclas de los mismos. Compuestos de vanadio ejemplo incluyen haluros de vanadio. En una realización preferida, el haluro de vanadio es tricloruro de vanadio. La composición precursora de catalizador sólido también puede comprender mezclas de compuestos de titanio o vanadio.

En una realización preferida, el catalizador comprende además un compuesto dador de electrones. El compuesto dador de electrones puede ser un alquil éster de un ácido mono- o policarboxílico alifático o aromático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un alquil o cicloalquil éter, o mezclas de los mismos, teniendo cada dador de electrones 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos dadores de electrones, los preferidos son dialquil y cicloalquil éteres que tienen 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril y alquilaril cetonas que tienen 3 a 20 átomos de carbono; y alquil, alcoxi y alcoxialquil esteres de ácidos alquil y aril carboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. Un dador de electrones especialmente preferido es tetrahidrofurano. Otros ejemplos de dadores de electrones adecuados son formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, etil éter, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano y propionato de etilo, y anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como, anhídrido ftálico.

Otra clase especialmente preferida de dadores de electrones es una combinación de un éter alifático cíclico y un alcohol alifático. De esta clase, combinaciones especialmente preferidas son tetrahidrofurano con etanol, n-butanol o isopropanol. Otras combinaciones de dadores de electrones adecuadas que pueden usarse en el proceso de la presente invención se describen en la publicación de solicitud de patente estadounidense 2004/0009869A1, ahora patente estadounidense 6.0780.808. Se proporciona información adicional en el documento US 2004/0010101.

La composición precursora de catalizador usada comprende además un material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico. Óxidos inorgánicos adecuados incluyen sílice, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de magnesio, alúmina, mezclas de sílice/alúmina. Si se usa sílice, su superficie puede modificarse con reaccionantes capaces de reaccionar con silanoles de superficie. En una realización preferida, el material en forma de partículas sólido es sílice. El tamaño de partículas del material en forma de partículas sólido puede seleccionarse para adaptarse al método elegido para producir el precursor de catalizador sólido.

Si el precursor de catalizador se impregna en el material en forma de partículas sólido, el material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico, es preferiblemente un material poroso, esencialmente inerte a la polimerización. El diámetro medio de partículas del material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico, puede ser generalmente del mismo orden que el del precursor de catalizador sólido. El material en forma de partículas sólido, que comprende el óxido inorgánico, generalmente tiene un superficie específica, medida de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM D-3663-84, de al menos 3 m^2/g, y preferiblemente al menos 50 m^2/g; y un tamaño de poro, medido de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM D-4641-87, de al menos 8 nanómetros, y preferiblemente al menos 10 nanómetros.

De forma alternativa, el material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico, puede tener un tamaño de partícula que es mucho menor que el diámetro medio del precursor de catalizador sólido resultante. En esta realización, el material en forma de partículas sólido actúa como una carga para la composición precursora de catalizador sólido, funcionando tanto como un diluyente de materiales catalíticamente activos, y para proporcionar resistencia mecánica adicional a las partículas precursoras de catalizador sólidas, secadas por aspersión. Sílice pirolítica, tal como Cab-O-Sil TS-610 (una marca comercial de Cabot Corporation, Estados Unidos), es una sílice preferida que tiene dicho tamaño de partícula mucho más pequeño. Tales sílices comprenden normalmente partículas primarias, que cuales forman partículas agregadas, que normalmente están en la forma de cadenas. El tamaño medio de partículas de las partículas primarias es normalmente menor que 100 nanómetros, y los agregados normalmente tienen longitudes de cadena de menos de 0,5 micrómetros. La sílice pirolítica tiene una superficie específica medida de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM D-3663-84, de al menos 50 m^2/g y preferiblemente al menos 100 m^2/g.

El tamaño medio de partículas del precursor de catalizador sólido, D_{50}, se basa en el volumen total de precursor de catalizador sólido, y es al menos 1 micrómetro, preferiblemente al menos 4 micrómetros, y lo más preferiblemente al menos 6 micrómetros. El tamaño medio de partículas, D_{50}, preferiblemente es como máximo 13 micrómetros, más preferiblemente como máximo 11 micrómetros, y lo más preferiblemente como máximo 9 micrómetros.

Preferiblemente, el precursor de catalizador sólido satisface la relación (o intervalo):

$$2 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

El D_{50}, como se ha descrito antes, es el tamaño medio de partículas del precursor de catalizador sólido, basado en el volumen total de precursor de catalizador sólido, o 50 por ciento en volumen de las partículas en la muestra tienen un diámetro $\leq$ del valor declarado, D_{50}. El D_{10} representa el 10 por ciento del volumen de las partículas en la muestra que tienen un diámetro < del valor declarado para D_{10}. El D_{90} representa 90 por ciento del volumen de las partículas en la muestra que tienen un diámetro < del valor declarado para D_{90}. El método para determinar estos valores usa dispersión de luz láser que examina la medias de volumen.

Más preferiblemente, el precursor de catalizador sólido satisface la relación: $1,6 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50}$, aun más preferiblemente $1,5 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50}$, y lo más preferiblemente $1,0 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50}$.

De forma típica, el precursor de catalizador sólido comprende magnesio y metal de transición en una proporción molar de 2:1 a 50:1; preferiblemente mayor de 5:1, y más preferiblemente de 6:1 a 10:1.

De forma típica, la composición precursora de catalizador sólido también comprende de 1 a 20 moles de dador de electrones por mol del metal de transición de componente precursor de catalizador sólido, y preferiblemente de 1 a 10 moles de dador de electrones por mol del metal de transición.

Si se usa óxido de magnesio, óxido de aluminio u óxido de titanio en el precursor de catalizador sólido, estos metales y metal de transición en esta forma son en general catalíticamente inactivos y, por tanto su contenido no se incluirá en el cálculo de las proporciones antes mencionadas.

En una realización preferida, el precursor de catalizador sólido comprende de 10 por ciento en peso a 95 por ciento en peso de material en forma de partículas de óxido inorgánico, preferiblemente sílice, basado en el peso total del precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador sólido puede comprender de 10 por ciento en peso a 95 por ciento en peso de un material de carga, basado en el peso total del precursor de catalizador sólido.

Métodos de preparación de precursores de catalizador sólido son bien conocidos en la técnica, como se ejemplifica por las patentes estadounidenses números 4.482.687, 5.106.926, 5.290.745 y 5.442.018. De forma típica, la composición precursora de catalizador sólido se forma poniendo en contacto un gran exceso de compuesto dador de electrones con magnesio metálico o compuesto de magnesio, compuesto de metal de transición y material en forma de partículas sólido, que comprende un óxido inorgánico, en cualquier orden, para formar una suspensión de precursor. La mezcla de los componentes tiene lugar generalmente durante varias horas, y a una temperatura que está por abajo de la temperatura de ebullición normal del dador de electrones, pero preferiblemente entre 20 °C y 80 °C. En general, el exceso de dador de electrones es retirado después de la formación de la suspensión de precursor de catalizador, para formar el precursor de catalizador sólido.

En una realización preferida, la composición de precursor de catalizador se obtiene mediante secado por aspersión, en el que se prepara una solución de los componentes precursores de catalizador y se suspende con el material en forma de partículas sólido. A continuación, la suspensión se seca por aspersión por métodos tales como los descritos en la patente estadounidense 5.290.745, por lo cual el material en forma de partículas sólido que comprende un óxido inorgánico de la presente solicitud corresponde al material de carga inerte descrito en el documento US 5.290.745. En general, el tamaño medio de partículas del precursor secado por aspersión se ajusta por los medios de proceso durante el secado por aspersión, y opcionalmente puede alterarse por técnicas de separación o clasificación después del secado por aspersión.

Como se ha mencionado antes, el precursor de catalizador puede obtenerse por secado por aspersión. Un catalizador secado por aspersión es el modo preferido de forma de catalizador. En esta opción, se prepara una solución del precursor y se suspende con un material de carga inerte. A continuación, la suspensión se seca por aspersión por métodos tales como los descritos en la patente estadounidense n.º 5.290.745, como se ha descrito antes. En general, la cantidad de material de carga inerte usado, es aquélla que proporcionará de 0,3 a 2,5 milimoles de titanio por gramo de precursor secado por aspersión. Los materiales de carga que se añaden a la solución antes del secado por aspersión incluyen cualquier compuesto orgánico o inorgánico, que sea inerte al compuesto de titanio y el catalizador activo final, tal como dióxido de silicio en forma de sílice pirolítica, dióxido de titanio, poliestireno, poliestireno modificado para caucho, cloruro de magnesio y carbonato de calcio. Los materiales de carga pueden usarse individualmente o en combinación. El precursor secado por aspersión es de 10 a 95 por ciento en peso material de carga. Las proporciones atómicas de Mg/Ti típicas en el precursor secado por aspersión varían de 3:1 a 10:1. El tamaño medio de partículas y el intervalo de distribución de tamaño de partícula pueden ajustarse por medios de proceso durante el secado por aspersión, y adicionalmente puede alterarse por técnicas de separación después del secado por aspersión, aunque la clasificación de partículas después del secado introduce una complejidad significativa al proceso, y no se prefiere. Tamaños de partículas medios varían de 10 a 30 micrómetros usando técnicas de configuración y dimensionamiento convencionales, y normalmente pueden ser de 14 micrómetros o más para algunos sistemas de catalizador.

Puede llevarse a cabo una modificación del ácido de Lewis opcional, bien durante la introducción de catalizador en el primer reactor de polimerización, durante una etapa de prepolimerización opcional o por adición del ácido de Lewis

directamente al reactor de polimerización. Las primeras dos técnicas son preferidas, ya que se requieren menores cantidades de ácido de Lewis para alcanzar el efecto deseado. Una opción particularmente preferida es la adición del ácido de Lewis durante la alimentación de catalizador al reactor en diluyente hidrocarbonado inerte. Cuando se realiza esto, son deseables tiempos de residencia de 1 a 200 minutos, tiempos de residencia particularmente preferidos son 1 a 100 minutos. El aparato descrito en las patentes estadounidenses números 6.187.866 y 6.617.405 es particularmente adecuado para la modificación de ácido de Lewis durante la alimentación de catalizador. El ácido de Lewis también puede añadirse al precursor de catalizador en una etapa separada antes de la alimentación de catalizador, aislando esta mezcla y alimentando a continuación la mezcla al reactor de polimerización. Sin embargo, la adición de etapas de proceso adicionales hace esta una opción menos deseable. Ejemplos de ácidos de Lewis adecuados se discuten a continuación.

La modificación de ácido de Lewis también puede producirse durante la activación parcial, si se practica. De nuevo, el aparato descrito en la patente estadounidense n.º 6.187.866 es particularmente preferido. Un sistema de activación parcial preferido incluye un sistema de cloruro de dietilaluminio (Et_2AlCl) y trihexilaluminio (Hex_3Al). La activación parcial también es una etapa opcional.

El precursor de catalizador sólido se combina con un cocatalizador para proporcionar un catalizador de polimerización activo. Cocatalizadores adecuados comprenden compuestos de organoaluminio. Compuestos de organoaluminio preferidos tienen la estructura $AlR^{ii}_d\ X^i_e\ H_f$, en la que X^i es Cl u OR^{iii}, y R^{ii} y R^{iii} son radicales hidrocarbonados saturados que contienen de 1 a 14 átomos de carbono, pudiendo ser dichos radicales iguales o diferentes, “e” es 0 a 2, “f” es 0 o 1, y d + e + f = 3. Los R^{ii} y R^{iii} pueden estar substituidos con uno o más sustituyentes que son inertes bajo las condiciones de reacción empleadas durante la polimerización. Preferiblemente, R^{ii} y R^{iii} son radicales alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

Tales compuestos de cocatalizador pueden emplearse de manera individual o en combinación, e incluyen compuestos tales como $Al(C_2H_5)_3$, $Al_2(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)Cl_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $Al(C_4H_9)_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_6H_{13})_2H$ y $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(i\text{-}C4H_9)_2(C_6H_{13})$, $Al(i\text{-}C_4H_9)(C_6H_{13})_2$, $Al(CH_3)_3$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(i\text{-}C_3H_7)_{3)}$ trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trimetilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio, tritolilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de dietilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. Cocatalizadores preferidos incluyen cloruro de dietilaluminio (DEAC), tri-n-hexilaluminio (TnHAl), dicloruro de etilaluminio (EADC), tri-butil aluminio, tri-etil aluminio, o mezclas de los mismos. La proporción molar de cocatalizador a metal de transición varía por lo general en el intervalo de 1:1 a 150:1 y preferiblemente está en el intervalo de 10:1 a 30:1. Todos los valores individuales y subintervalos entre 1:1 y 150:1 están descritos en la presente memoria e incluidos en la presente memoria. Cocatalizadores preferidos incluyen trietilaluminio, trimetilaluminio y TIBAI.

Si se desea, el precursor de catalizador sólido puede ser activado parcialmente usando un compuesto de cocatalizador antes de que sea introducido en el reactor de polimerización. Con el fin de mantener la actividad máxima de catalizador, y si se usa un dador de electrones, el compuesto de cocatalizador se emplea preferiblemente en una cantidad que proporcionará el catalizador con una proporción molar de “compuesto de cocatalizador a dador de electrones” de 0,1:1 a 1:1. Dicha activación parcial puede llevarse a cabo en una suspensión de compuestos hidrocarbonados, opcionalmente seguida de secado de la mezcla resultante para eliminar el disolvente, a temperaturas de 20 °C a 80 °C, preferiblemente de 50 °C a 70 °C. El producto secado resultante puede alimentarse a continuación al reactor de polimerización en el que se completa la activación con compuesto de cocatalizador adicional, que puede ser el mismo compuesto, o uno diferente. Preferiblemente, la suspensión de compuesto hidrocarbonado que contiene tanto el precursor de catalizador sólido como el cocatalizador, puede alimentarse directamente al reactor, o pueden añadirse por separado al reactor de polimerización el precursor de catalizador sólido y el cocatalizador. La alimentación de precursor de catalizador sólido generalmente contiene de 1 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de precursor de catalizador. La activación previa en la suspensión de compuesto hidrocarbonado se describe en el documento U.S. 6.187.866.

En una realización preferida, el sistema de catalizador sólido comprende:

(i) un precursor de catalizador a base de titanio que tiene la fórmula $Mg_aTi(OR)_bXc(ED)_d$, en la que

R es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono, o COR’, donde R’ es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono;

cada grupo OR es igual o diferente;

cada X es independientemente cloro, bromo o yodo;

ED es un dador de electrones;

a es 0,5 a 56;

b es 0, 1 o 2;

c es 2 a 116; y

d es menor de o igual a 1,5a + 4;

(ii) al menos un modificador que tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-b)}X_b$, en la que cada R es alquilo o arilo y es igual o diferente, y X y "b" son como se define antes para el componente (i), y el compuesto de organoaluminio es un cocatalizador de hidrocarbil aluminio.

El catalizador a base de titanio y su método de preparación se describen en la patente estadounidense n.º 5.290.745 y en la patente estadounidense n.º 4.293.673 en su totalidad, por referencia.

Los catalizadores útiles en la práctica de la invención pueden prepararse a partir de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un dador de electrones.

Los compuestos de titanio, que son útiles en la preparación de estos catalizadores, tienen la fórmula $Ti(OR)_bX_e$ en la que R, X y "b" son como se define antes para el componente (a); "e" es un número entero de 1 a 4; y b+e es 3 o 4. Ejemplos de compuestos de titanio son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ y $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$.

Los compuestos de magnesio, que son útiles en la preparación de estos catalizadores, incluyen haluros de magnesio tales como $MgCl_2$, $MgBr_2$ y MgI_2. Un compuesto preferido es $MgCl_2$ anhidro. Se usan de 0,5 a 56 y preferiblemente 1 a 10, moles de los compuestos de magnesio por mol de compuestos de titanio.

El dador de electrones usado en el catalizador es una base de Lewis orgánica, líquida a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 200 °C, en la cual son solubles los compuestos de titanio y magnesio.

Ejemplos de dadores de electrones adecuados son alquil esteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, cetonas alifáticas, aminas alifáticas, alcoholes alifáticos, alquil o cicloalquil éteres y mezclas de los mismos. Se prefiere que los dadores de electrones tengan de 2 a 20 átomos de carbono. Los dadores de electrones preferidos son alquil y cicloalquil éteres que tienen 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril y alquilaril cetonas que tienen 3 a 20 átomos de carbono; y alquil, alcoxi y alquilalcoxi esteres de ácidos alquil y aril carboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. El dador de electrones más preferido es tetrahidrofurano. Otros ejemplos de dadores de electrones adecuados son formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, etil éter, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano y propionato de etilo.

El modificador, o ácido de Lewis, tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-a)}Xa$, en la que cada R es un radial alquilo que tiene 1 a 14 átomos de carbono, y es igual o diferente; cada X es cloro, bromo o yodo, y es igual o diferente; y "a" es 0, 1 o 2. Aunque pueden usarse uno o más modificadores, se prefieren dos modificadores diferentes. Modificadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquilaluminio, en los que cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono, tricloruro de boro y trialquilaluminio. Una combinación de modificador particularmente preferida es cloruro de dietilaluminio y tri-n-hexilaluminio. Se usan de 0,1 a 10 moles, y preferiblemente de 0,2 a 2,5 moles, de modificador(es) por mol de dador de electrones. Se considera que los modificadores son parte del complejo de titanio. El dador de electrones, el soporte y el cocatalizador son iguales a los descritos antes. Como se ha indicado, el modificador puede ser de una estructura química similar a los activadores que contienen aluminio. El modificador tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-e)}X_e$ en la que cada R es independientemente alquilo que tiene 1 a 14 átomos de carbono; cada X es independientemente cloro, bromo o yodo; y "e" es 1 o 2. Pueden usarse uno o más modificadores. Modificadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquilaluminio, en los que cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono; tricloruro de boro; y los trialquilaluminios. Pueden usarse de 0,1 a 10 moles, y preferiblemente de 0,2 a 2,5 moles de modificador por mol de dador de electrones. La proporción molar de modificador a titanio puede variar en el intervalo de 1:1 a 10:1 y preferiblemente está en el intervalo de 2:1 a 5:1. Debido a que el modificador reacciona con el precursor, se vuelve parte del precursor; sin embargo, no afecta al tamaño medio de partículas del precursor en un grado significativo.

Agentes de activación parcial preferidos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un sistema de dietilaluminio/trihexilalumínio. El cocatalizador de hidrocarbil aluminio puede representarse por la fórmula R_3Al, en la que cada R es independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo o hidrógeno; al menos un R es hidrocarbilo; y dos o tres radicales R pueden unirse para formar una estructura heterocíclica. Cada R, que es un radical hidrocarbilo, puede tener de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de compuestos de hidrocarbil aluminio son como sigue: triisobutilaluminio, trihexilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, dihidruro de dihexilaluminio, di-isobutilhexilaluminio, isobutil dihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio y tritolilaluminio. Los cocatalizadores preferidos son trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, hidruro de di-isobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Los compuestos de trialquilaluminio también pueden servir como modificadores.

Si el precursor está soportado, el soporte preferido es sílice, y otros soportes adecuados son óxidos inorgánicos, tales como fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de sílice/alúmina, sílice modificada con un compuesto de

organoaluminio tal como trietilaluminio, y sílice modificado con dietilcinc.

Un soporte típico es un material poroso, sólido, en forma de partículas, esencialmente inerte a la polimerización. Se usa como un polvo seco que tiene un tamaño medio de partículas de 10 a 250 micrómetros, y preferiblemente de 30 a 100 micrómetros; una superficie específica de al menos 200 metros cuadrados por gramo, y preferiblemente de al menos 250 metros cuadrados por gramo; y un tamaño de poro de al menos 80 Angstroms, y preferiblemente de al menos de 200 Angstroms. En general, la cantidad de soporte usado es la que proporcionará de 0,1 a 0,5 milimoles de titanio por gramo de soporte y preferiblemente de 0,2 a 0,3 milimoles de titanio por gramo de soporte. La impregnación del catalizador mencionado antes en un soporte de sílice se lleva a cabo mezclando el complejo y gel de sílice en el solvente dador de electrones seguido por eliminación del disolvente a presión reducida.

Preferiblemente, el precursor de catalizador sólido se seca por aspersión y comprende las partículas sólidas que contienen de 10 a 95 por ciento en peso de material de carga, como se describe antes.

Cuando se usa un modificador (o ácido de Lewis), los modificadores se disuelven usualmente en un disolvente orgánico, tal como isopentano o hexano, y cuando se usa un soporte, se impregnan en el soporte seguido de impregnación del compuesto o complejo de titanio, después de lo cual se seca el precursor de catalizador soportado. Los modificadores tienen una estructura química y función similares a los activadores. Para variaciones, véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.106.926. Ni modificadores ni activadores tienen efecto significativo alguno sobre el tamaño medio de partículas o intervalo del precursor. El activador se añade preferiblemente por separado puro o como una solución en un disolvente inerte, tal como isopentano, al reactor de polimerización en el mismo momento en que se inicia el flujo de etileno.

El modificador puede añadirse al precursor de catalizador en presencia de monómero o en ausencia de monómero. Un método preferido es añadir el modificador al precursor de catalizador en una suspensión, a medida que se introduce el catalizador en el sistema de reactor. Pueden usarse tiempos de residencia de 1 a 100 minutos.

La composición de polímero de etileno producida en el proceso de la presente invención se produce polimerizando etileno solo o con un comonómero. Preferiblemente, el comonómero usado es una alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Los comonómeros de alfa-olefinas usados más preferiblemente tienen de 3 a 8 átomos de carbono, y pueden ser, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno o 1-octeno. Preferiblemente, no se usan más de uno o dos comonómeros de alfa-olefina por reactor, además del etileno. Cuando se desea producir un copolímero, la proporción molar de alfa-olefina a etileno generalmente varía en el intervalo de 0,005:1 a 0,6:1, preferiblemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,42:1 y, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,26:1.

Preferiblemente, el precursor de catalizador sólido y cocatalizador se alimentan solamente a la primera etapa de reacción. La modificación del precursor puede producirse durante la alimentación de catalizador a la primera etapa de reacción. Preferiblemente, el precursor de catalizador sólido se obtiene por un secado por aspersión. El cocatalizador puede alimentarse también a cualquiera de las subsiguientes etapas de reacción. En general, operar el proceso en esta manera reduce el número de geles formados en la composición de polímero de etileno.

Los agentes de control de peso molecular, preferiblemente hidrógeno, pueden alimentarse opcionalmente a cada etapa de reacción para controlar los valores de MI_2 y MI_5 de la composición de polímero de etileno y sus componentes.

En un proceso típico, de acuerdo con el método de la presente invención, el precursor de catalizador sólido y cocatalizador, diluyente, etileno, comonómeros opcionales y opcionalmente hidrógeno, se alimentan continuamente en el primer reactor en el que tiene lugar la polimerización en suspensión; la mezcla de polímero/catalizador se extrae continuamente como una suspensión de la primera etapa de reacción. El monómero y comonómero sin reaccionar, hidrógeno y diluyente pueden retirarse parcial o totalmente de la suspensión. Estos materiales pueden retirarse del proceso o reciclarse, de manera opcional después de la destilación, a la primera etapa de reacción. La mezcla de polímero/catalizador se transfiere a continuación a la segunda etapa y subsiguientes etapas de reacción. Junto con el polímero producido en las etapas anteriores, el etileno, opcionalmente comonómeros, hidrógeno y cocatalizador pueden alimentarse de forma continua a la segunda etapa y subsiguientes etapas de reacción. Preferiblemente, el precursor de catalizador sólido no se alimenta a subsiguientes etapas de reacción. El producto final es retirado de forma continua de la etapa de reacción final.

En general, la temperatura de operación en cada etapa de reacción es tal que las partículas de polímero formadas, sustancialmente no se reblandecen, funden o disuelven. Temperaturas típicas están en el intervalo de 60 °C a 110 °C. En general, la presión en cada etapa de reactor varía en el intervalo de 500 a 3000 kPa (5 a 30 bar). La presión en la primera etapa de reacción varía preferiblemente en el intervalo de 700 a 2000 kPa (7 a 20 bar). La presión parcial de etileno, tiempo de residencia y cantidad de precursor de catalizador sólido y cantidad de cocatalizador, se establecen en cada etapa de reacción de acuerdo con la cantidad deseada de producto polimérico. El balance de la presión total se proporciona por comonómero diferente de etileno y un gas inerte tal como nitrógeno.

Preferiblemente, en la primera etapa de reacción se prepara un polímero de peso molecular relativamente bajo, que se transfiere a continuación a la segunda etapa y opcionalmente subsiguientes etapas de reacción, en la que se

prepara un polímero de peso molecular relativamente alto. Esta secuencia puede invertirse, aunque esto es menos preferido. La proporción de hidrógeno a etileno presente en la etapa para producir el componente de peso molecular relativamente bajo, expresada en moles de hidrógeno por moles de etileno presentes en la fase líquida, varía por lo general en el intervalo de 0,035 a 0,60, y preferiblemente varía en el intervalo de 0,10 a 0,40. Si las etapas de reacción que producen el polímero de peso molecular alto también son etapas de reacción en suspensión, entonces la proporción de hidrógeno a etileno, para las etapas de reacción que producen el polímero de peso molecular alto, varía en general en el intervalo de 0,0001 a 0,05, y preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,02.

Las características de la composición de polímero de etileno formada se describen usando velocidades de flujo del fundido MI_2 y MI_5 medidas de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04. La velocidad de flujo del fundido del polímero de etileno de peso molecular relativamente bajo que sale de la primera etapa de reacción se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04, Condición 190 °C/2,16, MI_2. Si el polímero producido en la primera etapa es el componente de peso molecular relativamente alto, su velocidad de flujo del fundido se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04, Condición 190 °C/21,6, MI_2 1,6. La velocidad de flujo del fundido de la composición de polímero de etileno que sale de la etapa de reacción final se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04, Condición 190 °C/5, MI_5.

El polímero de etileno de peso molecular relativamente bajo que sale de la primera etapa, preferiblemente tiene un MI_2 en el intervalo de 10 a 1000 gramos por 10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 15 a 750 gramos por 10 minutos, y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 500 gramos por 10 minutos.

La densidad del polímero de etileno de peso molecular relativamente bajo, producido en la primera etapa de reacción, es generalmente al menos 0,920 g/cm^3, preferiblemente de 0,940 g/cm^3 a 0,980 g/cm^3, y más preferiblemente está en el intervalo de 0,950 g/cm^3 a 0,975 g/cm^3. Este componente es preferiblemente un homopolímero de etileno.

El polímero de etileno de peso molecular relativamente alto, si se produce en el primer reactor, tiene preferiblemente un MI_2 1,6 en el intervalo de 0,01 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 0,05 a 30 g/10 min, por ejemplo, de 0,01 g/10 minutos a 50 g/10 minutos.

La densidad de este componente de peso molecular relativamente alto preferiblemente varía de 0,870 g/cm^3 a 0,950 g/cm^3, o a 0,965 g/cm^3, más preferiblemente de 0,880 a 0,955 g/cm^3. Preferiblemente, este componente es un copolímero de etileno que contiene hasta 30 por ciento en peso de un comonómero de alfa-olefina de C_{4-10}, preferiblemente hasta 25 por ciento en peso de comonómero, por ejemplo, entre 1 por ciento en peso y 30 por ciento en peso. El polímero de etileno de peso molecular relativamente alto producido en un segundo reactor puede tener una densidad de 0,900 g/cm^3 a 0,980 g/cm^3.

La composición de polímero de etileno retirada de la etapa de reacción final tiene generalmente un MI_5 en el intervalo de 0,02 a 5 gramos por 10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,04 a 3,5 gramos por 10 minutos, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,08 a 1,0 gramo por 10 minutos.

La densidad de la composición de polímero de etileno que sale de la etapa de reacción final varía generalmente de 0,900 g/cm^3 a 0,980 g/cm^3, y preferiblemente de 0,915 g/cm^3 a 0,970 g/cm^3, y más preferiblemente en el intervalo de 0,916 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3.

En una realización preferida, el tamaño medio de partículas de polímero, D_{50}, producido de la primera etapa de polimerización varía de 100 a 300 micrómetros, y más preferiblemente desde 150 hasta 250 micrómetros, y lo más preferiblemente de 180 a 220 micrómetros.

En otra realización, el tamaño medio de partículas de polímero, D_{50}, producido de una segunda etapa de polimerización varía de 150 a 350 micrómetros, y más preferiblemente de 200 a 300 micrómetros, y lo más preferiblemente de 210 a 260 micrómetros.

De forma típica, el producto polimérico es una composición multifásica, cuando se observa a nivel microscópico (nanómetros) y una solución sólida uniforme de dos componentes poliméricos cuando se observa a nivel macroscópico (micrómetros y submicrómetros). De forma típica, no se detectan fases diferentes por microscopía de FTIR o SEM.

De forma ventajosa, las composiciones de polímero de etileno obtenidas por el proceso de varias etapas de la presente invención tienen bajos niveles de gel. Preferiblemente, las composiciones de polímero de etileno presentan menos de 6 geles por metro cuadrado (m^2), que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menor de 100 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, más preferiblemente menos de 3 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menos de 75 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, y muy preferiblemente menor de 1 gel por metro cuadrado, que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menor de 50 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros. El número y tamaño de geles se determina en una muestra de 5 metros cuadrados de una película colada de 50 micrómetros de grosor, preparada a partir de la composición de polímero de etileno. Al determinar el tamaño de los geles en las composiciones formadas de los

procesos de la presente invención, se mide el área del gel, tal como por medio de una cámara digital, o por inspección visual, u otro medio adecuado, y se expresa como el diámetro de un círculo que tiene la misma área. Se define un gel como un defecto de polietileno en la película y no incluye otros defectos, como polvo y fibras de una caja de cartón.

Lo más preferiblemente, la composición de polímero de etileno, obtenida por el proceso de varias etapas de la presente invención, tiene una densidad de 0,900 g/cm^3 a 0,980 g/cm^3, preferiblemente de 0,915 g/cm^3 a 0,970 g/cm^3, más preferiblemente en el intervalo de 0,916 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, y lo más preferiblemente de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3.

Además, lo más preferiblemente, la composición de polímero de etileno, obtenida por el proceso de varias etapas de la presente invención, tiene un MI_5 en el intervalo de 0,02 a 5 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,04 g/10 min a 3,5 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,08 g/10 min a 1,0 g/10 min, o a 2,0 g/10 min; y comprende de 20 a 80 por ciento en peso, y preferiblemente de 40 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de un polímero de etileno que tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm^3, preferiblemente de 0,940 g/cm^3 a 0,980 g/cm^3, y más preferiblemente en el intervalo de 0,950 a 0,975 g/cm^3, y un MI_2 en el intervalo de 10 g/10 min a 1000 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 15 g/10 min a 750 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 g/10 min a 500 g/10 min; la composición de polímero de etileno que presenta menos de 6 geles por metro cuadrado (m^2), que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menor de 100 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, más preferiblemente menos de 3 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menor de 75 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, y lo más preferiblemente menor de 1 gel por metro cuadrado, que tienen un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menor de 50 geles por metro cuadrado, que tienen un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, y donde el tamaño y número de geles se determinan en una muestra de 5 metros cuadrados de una película colada de 50 micrómetros de grosor, preparada a partir de la composición de polímero de etileno.

Pueden introducirse aditivos convencionales en la composición de polímero de etileno, tales como antioxidantes, absorbedores ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, cargas, nanocargas, agentes de deslizamiento, retardantes de la llama, plastificantes, auxiliares de procesado, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes de reticulación, y reforzadores, agentes de pegajosidad y agentes antibloqueo. Además de las cargas, los aditivos pueden estar presentes en la composición en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso de aditivo por cada 100 partes en peso de la composición de polímero de etileno. Las cargas pueden añadirse en cantidades de hasta 200 partes en peso, y más por cada 100 partes en peso de la composición de polímero de etileno. Aditivos adecuados incluyen adicionalmente otras resinas basadas en polietileno, incluyendo pero sin quedar limitadas a las mismas, resinas DOWLEX™, ATTANE™ y AFFINITY™, todas disponibles de The Dow Chemical Company.

La composición de polímero de etileno puede extrudirse en película, fibras, cintas o procesada en diversos artículos moldeados, tales como recipientes, artículos para uso diario, tuberías y tubos, mediante moldeo con hilera tipo T, moldeo por compresión, moldeo por inflado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y extrusión. Adicionalmente, los copolímeros pueden revestirse por extrusión sobre otras películas, hojas, hilos o cables, o coextrudirse junto con otra película u hoja para preparar diversas películas de material compuesto o estructuras laminadas. Adicionalmente, los copolímeros pueden usarse en los campos de materiales de revestimiento de tubería de acero, materiales de revestimiento de hilos y artículos moldeados por expansión.

Otra realización de la presente invención es un artículo de fabricación, que comprende una composición de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención como se describe antes.

Las composiciones de la invención son particularmente adecuadas para recipientes moldeados por soplado de reducido grosor para productos domésticos e industriales. Las composiciones de la invención proporcionan productos moldeados con rigidez incrementada comparada con otras resinas de densidades similares.

El término “composición”, tal como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales, que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición, formados a partir de los materiales de la composición.

El término “polímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, y el término interpolímero, como se define a continuación.

El término “interpolímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. Así, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, usualmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

El diámetro medio de partículas, D_{50}, se mide por medio de un analizador de tamaño de partícula modular Malvern Mastersizer S (disponible de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido), calibrado con microesferas de polímero normalizado de tamaño de polímero uniforme (de Duke Scientific Corporation, Palo Alto, Estados Unidos) con un D_{50} de 8,9 micrómetros ± 0,3 micrómetros.

Puede encontrarse información relativa a distribuciones de partículas en The Malvern Instruments Operator's Guide, Man 0247 Edición 2.0 (1999).

Las composiciones producidas se caracterizaron por las siguientes pruebas:

El MI_2 se determina de acuerdo con la norma ASTM-D-1238-04, Condición 190 °C/2,16 sobre placas moldeadas por compresión.

El MI_5 se determina de acuerdo con la norma ASTM-D-1238-94, Condición 190 °C/5,0 sobre placas moldeadas por compresión. La densidad de pellas de los polímeros de olefina se determina por el método de desplazamiento empleando el principio de Arquímides, como se describe en la norma ASTM-D-792. El disolvente usado es alcohol isopropílico.

Los recuentos de gel se determinan en una muestra de 5 metros cuadrados (m^2) de la película, usando un contador de gel Modelo FS-3, disponible de OCS GmbH (Alemania). El contador comprende una cámara de exploración digital, una fuente de luz y una computadora con programa de cálculo para realizar el recuento. Los recuentos de gel se expresan como número de geles por m^2 de película.

Con el fin de preparar la muestra de película para la prueba de recuentos de gel, se estabiliza primero una muestra de la composición de polímero de etileno a probar, tal como, mezclando con 2500 ppm de Irganox B-215 (disponible de Ciba-Geigy) y 1000 ppm de estearato de calcio. La mezcla se lleva a cabo en condiciones relativamente suaves para prevenir un cambio significativo en el número de geles durante la mezcla. Para este fin se usa una extrusora de doble husillo corrotatorio (modelo MP19TC, disponible de APV Baker Industrial Extruders Division, Reino Unido) y está equipada con dos husillos de 19 mm de diámetro, cada uno con una proporción de longitud de husillo a diámetro de husillo (proporción L/D) de 40:1. La extrusora opera con un perfil de temperatura de 190 °C a 210 °C, a 3 kg/h, y una velocidad de husillo de 300 rpm. No se usa relleno de tamizado y se usa una purga de nitrógeno en la tolva de alimentación para reducir el contenido de oxígeno.

Se produce a continuación una película colada de 50 micrómetros de grosor por extrusión de la composición estabilizada. La extrusión de película se lleva a cabo en un Haake Rheomex modelo Rheodrive-3000, tipo 250, una extrusora de 1,905 cm (3/4 de pulgada) (disponible de Haake Mess-Technik GmbH, Alemania), equipado con tres zonas de calentamiento (perfil de temperatura de 190 °C a 210 °C), equipada con un husillo normalizado de 1,095 cm (3/4 de pulgada) (tipo Rheomex 252 de Haake Mess-Technik GmbH), con una proporción L/D de 25 y una proporción de compresión 3:1, y una hilera de hoja plana (disponible de OCS GmbH, Alemania) de "10 cm de anchura" y 0,5 mm de hueco de hilera. El tren de extrusión de película incluye una unidad de arrastre fuera (modelo QCS CR-8 disponible de OCS GmbH, Alemania), que está equipada con cilindros de gula y un cilindro de enfriamiento operado a 75 °C, con control de tensión automática a 5,5 Newton (N).

EJEMPLO 1

a) Preparación del precursor de catalizador sólido.

El precursor de catalizador sólido se preparó esencialmente de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1 partes (a) y (b) del documento US 5.290.745.

El precursor de catalizador sólido se preparó en dos etapas. Primero se produjo una suspensión y a continuación se secó la suspensión por aspersión para obtener el precursor de catalizador sólido.

El componente de catalizador de tricloruro de titanio se preparó en un recipiente equipado con control de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm H_20) en todo momento.

Se añadió magnesio metálico granulado, con un tamaño de partículas de 0,1 mm a 4 mm, bajo nitrógeno, a un exceso de tetrahidrofurano a una temperatura de 50 °C, tal que la proporción en peso de magnesio a tetrahidrofurano fue 1:800. Se añadieron cantidades minoritarias de trietilaluminio para eliminar la humedad en el disolvente. De forma típica, se añadió una cantidad de 0,01 a 0,02 molar (basada en THF). Se añadió cloruro de titanio (IV) a la mezcla en una proporción molar de magnesio a titanio de 1:2.

La mezcla se agitó continuamente. La exotermia resultante de la adición de tetracloruro de titanio provocó que la temperatura de la mezcla se elevara hasta aproximadamente 72 °C durante un período de tres horas. La temperatura se mantuvo a 70 °C calentando durante aproximadamente otras cuatro horas. Al final de este periodo, se añadió dicloruro de magnesio, de manera que la proporción de magnesio a titanio en la mezcla asciende hasta 5:1, y se continuó calentando a 70 °C durante otras ocho horas. A continuación, la mezcla se filtró a través de un filtro de 100 micrómetros (μm) para separar el dicloruro de magnesio no disuelto y el magnesio sin reaccionar.

Se añadió entonces sílice pirolítica CAB-O-SIL TS-610 (disponible de Cabot Corporation), bajo nitrógeno, a la mezcla filtrada, durante un período de dos horas; agitándose luego la suspensión resultante por medio de un agitador de turbina durante varias horas, para dispersar de forma homogénea la sílice pirolítica. La suspensión resultante se secó por aspersión usando un secador por aspersión de ciclo cerrado de 243,84 cm (8 pies) equipado con un atomizador rotatorio. El atomizador rotatorio se ajustó para dar partículas de catalizador con un D_{50} de 8,6 μm. La sección de depuración del secador por aspersión se mantuvo a aproximadamente -4 °C. El caudal de gas de reciclado varía en el intervalo de 15-25 kg de gas por kg de alimentación de suspensión.

El nitrógeno gas se introdujo en el secador por aspersión a una temperatura de entrada de 150 °C hasta 160 °C, y se hizo circular a una velocidad de aproximadamente 1700 kg/hora. La suspensión de catalizador se alimentó al secador por aspersión a una temperatura de 35 °C y una velocidad de 90-95 kg/hora, o suficiente para proporcionar una temperatura de gas de salida de aproximadamente 110 °C a 120 °C. La velocidad de atomización se ajustó a la requerida para lograr el tamaño de partículas deseado. La presión de atomización fue ligeramente mayor que la atmosférica.

Las partículas de catalizador discretas preparadas antes se mezclaron con aceite mineral bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de 400 litros equipado con un agitador de turbina para formar una suspensión. Las cantidades de los componentes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Preparación de suspensión

Preparación de suspensión	Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 1 (porcentaje en peso)	Intervalo normal (porcentaje en peso)	Ejemplo 1
Tetrahidrofurano	86,5	83 a 91	90,9
Cab-O-Sil	6,3	4 a 7	4,3
Mg metálico	0,11	0,05 a 0,2	0,072
$MgCl_2$	5	3 a 6	3,3
$MgCl_2$ total	0		3,5
$TiCl_4$	1,9	1,5 a 3	1,27
TEAL	0,3	0,1 a 0,4	0,20
Mg/Ti molar		5 a 6,5	

b) Preparación de la composición de polímero de etileno

La composición de polímero de etileno se preparó en un proceso de varias etapas que consiste en dos reactores tipo depósito agitado en serie, cada uno con un volumen de 10 litros, y operados a un nivel de líquido del 70 por ciento. Los reactores estaban equipados cada uno con una cuchilla de mezcla, que operaba a 1000 revoluciones por minuto.

Se alimentó una corriente, comprendiendo diluyente de hexano, tri-n-butilaluminio y el precursor de catalizador sólido descrito antes, continuamente al primer reactor a una velocidad de 1,8 kilogramos por hora (kg/h).

También se alimentó continuamente etileno al primer reactor, a una velocidad de 0,85 kg/h, e hidrógeno, a una velocidad de 6,8 gramos por hora. La presión absoluta en el primer reactor se mantuvo a 1300 kPa (13 bar), ajustando la velocidad de alimentación del etileno. La velocidad de flujo del fundido de la composición de polímero de etileno, MI_2, se ajusta cambiando el caudal de hidrógeno. La temperatura en el primer reactor se mantuvo por medio de enfriamiento de camisa a una temperatura de 80 °C.

La composición de polímero de etileno formada en el primer reactor se transfirió de forma continua al segundo reactor. En el segundo reactor, se alimentó etileno de forma continua a una velocidad de 1,3 kg/h, y se añadió 1-buteno a una velocidad de 0,130 kg/h, para controlar la densidad del polímero en el segundo reactor a un valor deseado de 0,951 g/cm^3. La presión absoluta en el segundo reactor se mantuvo a 700 kPa (7 bar) ajustando la velocidad de alimentación del etileno. El índice de fusión de la composición de polímero que sale del segundo reactor se controló ventilando la fase gaseosa del segundo reactor.

La composición de polímero de etileno que sale del segundo reactor se alimentó de forma continua a un tambor de evaporación instantánea mantenido a 130 kPa (1,3 bar) y 70 °C, en que el material volátil se evaporó de forma instantánea para dejar una composición de polímero de etileno seco en polvo.

EJEMPLO 2

El Ejemplo 2 se llevó a cabo en el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, salvo que el tamaño medio

de partículas del catalizador es de 10,3 micrómetros. La composición de polímero de etileno resultante tiene un contenido de gel bajo.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

La composición de polímero de etileno del Ejemplo comparativo 1 se obtuvo usando un tamaño de partículas de precursor de catalizador sólido, D_{50}, de 14,7 micrómetros. Comparada con los Ejemplos 1 y 2, la composición de polímero de etileno del Ejemplo comparativo 1 contiene un considerable número de geles.

La Tabla 2 es un resumen de las características de composiciones de polímero de etileno producidas por el método de la presente invención en los Ejemplos 1 y 2, así como de una composición de polímero de etileno, producida por un método que no está dentro del ámbito de la presente invención, el Ejemplo comparativo.

Tabla 2: Resumen de las características de las composiciones de polímero de etileno

Muestra	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Tamaño de partícula de catalizador D_{50} (μm)	8,6	10,3	14,7
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$	1,26	1,11	1,22
Fracción en peso de primer polímero:segundo polímero	0,47:0,53	0,47:0,53	0,47:0,53
Temperatura del primer reactor (°C)	90	90	80
Presión del primer reactor, kPa (bar)	1200 (12)	1200 (12)	1200 (12)
MI_2 (g/10 min) del primer polímero	75	75	75
Temperatura del segundo reactor (°C)	80	80	70
Presión del segundo reactor (bar)	12	12	12
MI_5 global (g/10 min)	0,24	0,23	0,28
Densidad de pella (g/cm^3)	0,950	0,951	0,952
Recuentos de gel			
n.º geles/m^2 de tamaño ≥ 801 μm	0	0	10
n.º geles/m^2 de tamaño 401 - 800 μm	34	59	380

EJEMPLOS 3, 4 Y 5

El sistema de catalizador usado, contenía: a) un precursor de catalizador sólido preparado de la misma forma que en el Ejemplo 1, con la velocidad del atomizador rotatorio ajustada para dar partículas de precursor de catalizador sólido con un diámetro medio que se lista en la Tabla 3 y b) un compuesto de organoaluminio, tri-n-butilaluminio en una proporción molar Al/Ti = 50. El precursor de catalizador sólido satisfizo la relación: $2 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50}$, en la que D_{50} es el diámetro medio de partículas, D_{10} y D_{90} se describen como antes.

Se preparó polietileno bimodal en un proceso comercial de suspensión de cascada de 2 reactores, usando las siguientes condiciones de reacción listadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Condiciones de reacción de polietileno bimodal

Muestra	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Tamaño de partículas de catalizador D_{50} (μm)	12,1	12,1	9,7
Tamaño de partículas de catalizador D_{10} (μm)	7,5	7,5	5,2
Tamaño de partículas de catalizador D_{90} (μm)	21,4	21,4	16,1
$(D_{90} - D_{10})/D_{50}$	1,15	1,15	1,12
Velocidad de producción (kg/h)	5429	5429	6394
Diluyente	Hexano	Hexano	Hexano
Fracción en peso de primer polímero:segundo polímero	0,56:0,44	0,56:0,44	0,56:0,44
Tipo de comonómero en el primer reactor	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Temperatura en el primer reactor (°C)	86	86	88
Presión en el primer reactor, kPa (bar)	840 (8,4)	840 (8,4)	750 (7,5)
MI_2 (g/10 min) del primer polvo de polímero	70	70	100
Temperatura en el segundo reactor (°C)	75	78	75,6
Presión en el segundo reactor, kPa (bar)	270 (2,7)	270 (2,7)	175 (1,75)
Tipo de comonómero en el segundo reactor	1-buteno	ninguno	1-buteno
MI_2 de pella global (g/10 min)	0,16	0,23	0,14
Densidad de pella (g/cm^3)	0,9592	0,9649	0,9620
Nota: El índice de fusión de polvo, MI_2, se mide de acuerdo con la norma ASTM-1238, Condición 190 °C/2,16 kg. La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792.			

Para el Ejemplo 3 y 4, el polvo bimodal obtenido, se preparó en una extrusora de doble husillo de 160 mm Coperion W&P con 1000 ppm de estearato de calcio y 870 ppm de Irganox B225. El Ejemplo 5 se obtuvo extrudiendo el polvo bimodal en una extrusora de doble husillo Leistritz ZSE-65 con 1000 ppm de estearato de calcio, 600 ppm de Irganox 1010 y 1500 ppm de Irgafos 168.

Todos los ejemplos comparativos son resinas disponibles comercialmente.

Las muestras se moldearon por compresión de acuerdo con la norma ASTM 4703-02 Procedimiento c. Se midió un "módulo de Young de flexión de 3 puntos" en un aparato Instron, de acuerdo con la norma ISO 178. El "módulo de Young de flexión de 3 puntos" es una medida de la rigidez de la muestra. Las densidades y módulos de Young de flexión de 3 puntos se listan en la Tabla 4.

Como se muestra en la Figura 1, el "módulo de Young de flexión de 3 puntos" es inesperadamente alto al comparar con los módulos de resinas de HDPE diferentes (marcadas como Ejemplos comparativos). Por otro lado, cuando se comparan las densidades de las resinas, las resinas de la invención muestran un "módulo de Young de flexión de 3 puntos" mucho más alto.

Las siguientes ecuaciones pueden usarse para clasificar las resinas basándose en las propiedades de "módulo de Young de flexión de 3 puntos" y densidad, en las que

F = módulo de Young de flexión de 3 puntos (MPa)

ρ = densidad (g/cm^3) y

a1, a2 y a3 son cada uno un coeficiente.

$$F > 1340*\{1-\exp[-235*(\rho - 0{,}9451)]\} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$F > 1355*\{1-\exp[-235*(\rho - 0{,}9448)]\} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Las resinas de la invención pueden describirse por la "Ec. 1", que está representada por la línea sólida inferior (o perfil) en la Figura 1. Las resinas de la invención más preferidas se describen por la "Ec. 2", que está representada por la línea de trazos superior (o perfil) en la Figura 1.

Tabla 4. Densidades y módulo de Young de flexión de 3 puntos

	Densidad [g/cm^3]	Módulo [MPa]
Ejemplo 3	0,9592	1360
Ejemplo 4	0,9649	1350
Ejemplo 5	0,9620	1522
Ejemplo comparativo 1	0,9554	1060
Ejemplo comparativo 2	0,9562	1004
Ejemplo comparativo 3	0,9600	1130
Ejemplo comparativo 4	0,9601	1210
Ejemplo comparativo 5	0,9605	1240
Ejemplo comparativo 6	0,9605	1289
Ejemplo comparativo 7	0,9603	1288
Ejemplo comparativo 8	0,9625	1230
Ejemplo comparativo 9	0,9631	1160
Ejemplo comparativo 10	0,9613	1160
Ejemplo comparativo 11	0,9622	1160
Ejemplo comparativo 12	0,9618	1218
Ejemplo comparativo 13	0,9613	1240
Ejemplo comparativo 14	0,9637	1303
Ejemplo comparativo 15	0,9593	1132
Ejemplo comparativo 16	0,9630	1168
Ejemplo comparativo 17	0,9662	1286
Ejemplo comparativo 18	0,9680	1316
Ejemplo comparativo 19	0,9550	863
Ejemplo comparativo 20	0,9638	1141
Ejemplo comparativo 21	0,9699	1270
Ejemplo comparativo 22	0,9581	889
Ejemplo comparativo 23	0,9685	1312
Ejemplo comparativo 24	0,9638	1140
Ejemplo comparativo 25	0,9653	1140
Ejemplo comparativo 26	0,9624	1110
Ejemplo comparativo 27	0,9652	940
Ejemplo comparativo 28	0,9610	1145
Ejemplo comparativo 29	0,9547	880
Ejemplo comparativo 30	0,9605	1242

	Densidad [g/cm^3]	Módulo [MPa]
Ejemplo comparativo 31	0,9605	1272
Ejemplo comparativo 32	0,9618	1233
Ejemplo comparativo 33	0,9517	955
Ejemplo comparativo 34	0,9524	1069
Ejemplo comparativo 35	0,9512	938
Ejemplo comparativo 36	0,9530	1063
Ejemplo comparativo 37	0,9523	920
Ejemplo comparativo 38	0,9501	888

La presente invención puede describirse también tal como se define en las siguientes cláusulas numeradas.

1. Un proceso de producción de una composición de polímero de etileno en varias etapas, comprendiendo dicho proceso polimerizar etileno, solo, o con un comonómero, para producir un polímero de etileno en una primera etapa, transferir el polímero producido en la primera etapa a una segunda etapa, en la que se polimeriza un etileno de segunda etapa, solo, o con un comonómero, en presencia del polímero producido en la primera etapa, y en el que la primera etapa es una etapa de polimerización en suspensión, y la polimerización en la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende: (a) un precursor de catalizador sólido que comprende un metal de transición seleccionado de titanio y vanadio; magnesio, un haluro, un dador de electrones y un material en forma de partículas sólido que comprende un óxido inorgánico, y (b) un compuesto de organoaluminio; y en el que el diámetro medio de partículas del precursor de catalizador sólido, basado en el volumen total de precursor de catalizador sólido, D_{50}, varía de 1 a 13 micrómetros.

2. El proceso de la cláusula 1, en el que el sistema de catalizador sólido, (a), comprende:

(i) un precursor de catalizador basado en titanio que tiene la fórmula $Mg_aTi(OR)_bX_c(ED)_d$, en la que

R es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR', en el que R' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; y en el que

cada grupo OR es igual o diferente;

cada X es independientemente cloro, bromo o yodo;

ED es un dador de electrones;

a es 0,5 a 56;

b es 0, 1 o 2;

c es 2 a 116; y

d es menor que o igual a 1,5a + 4;

(ii) al menos un modificador que tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-b)}X_bP$, en la que cada R es alquilo o arilo y es igual o diferente, y X y b son como se define antes para el componente (a); y

en el que el compuesto de organoaluminio, (b), comprende un compuesto de hidrocarbil aluminio.

3. El proceso de la cláusula 1 o la cláusula 2, en el que la segunda etapa es una etapa de polimerización en suspensión.

4. El proceso de la cláusula 1 o la cláusula 2, que consiste en dos o tres etapas de polimerización.

5. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, que consiste en dos etapas, en el que, en la primera etapa, se produce de 20 a 80 por ciento en peso de polímero, y en la segunda etapa, se produce de 80 a 20 por ciento en peso de polímero, basado en el peso de la composición de polímero de etileno.

6. El proceso de la cláusula 4, en el que, en la primera etapa, se produce de 40 a 60 por ciento en peso de polímero, y en la segunda etapa, se produce de 60 a 40 por ciento en peso de polímero, basado en el peso de la composición de polímero de etileno.

7. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el óxido inorgánico es una sílice.

8. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el dador de electrones es tetrahidrofurano.

9. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el diámetro medio de partículas de la composición de precursor de catalizador sólido, D_{50}, varía de 6 a 11 micrómetros.

10. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el precursor de catalizador sólido satisface la relación:

$$2 \geq (D_{90} - D_{10})/D_{50},$$

en la que D_{50} es el diámetro medio de partículas, D_{10} es el diámetro para el cual un 10 por ciento del volumen total del precursor de catalizador sólido tiene un diámetro de partículas menor de D_{10}, y D_{90} es el diámetro de partículas para el cual un 90 por ciento del volumen total del precursor de catalizador sólido tiene un diámetro de partículas menor de D_{90}.

11. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la velocidad de flujo del fundido, MI_2, medida de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04, Condición 190/2,16, del polímero de etileno que sale de la primera etapa, varía de 10 a 1000 g/10 min, y la velocidad de flujo del fundido, MI_5, medida de acuerdo con la norma ASTM D 1238-04 Condición 190/5, de la composición de polímero de etileno que sale de la etapa de reacción final varía de 0,02 a 5 g/10 min.

12. El proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la densidad del polímero que sale de la primera etapa varía de 0,940 a 0,980 g/cm^3, y la densidad de la composición de polímero de etileno que sale de la etapa de reacción final varía de 0,915 a 0,970 g/cm^3.

13. Una composición de polímero de etileno, obtenible por el proceso de cualquiera de las cláusulas precedentes, y que tiene una densidad de 0,915 - 0,970 g/cm^3, un MI_5 de 0,02 a 3,5 dg/min, y menos de 6 geles por m^2 de un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menos de 100 geles por m^2 de un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, en la que el número y tamaño de geles se determinan en una muestra de 5 m^2 de una película colada de 50 micrómetros de grosor preparada a partir de la composición de polímero de etileno.

14. Un artículo de fabricación que comprende la composición de la cláusula 13.

15. Una composición obtenida por el proceso de cualquiera de las cláusulas 1 a 12.

16. Una composición de polímero de etileno que tiene una densidad de 0,915 - 0,970 g/cm^3, un MI_5 de 0,02 a 3,5 g/10 min, en la que la composición tiene un módulo de Young de flexión, medido en un aparato Instron de acuerdo con la norma ISO 178, mayor de 1340*{1-exp[-235*(densidad - 0,9451)]}.

17. Una composición de polímero de etileno, que tiene una densidad de 0,915 - 0,970 g/cm^3, un MI_5 de 0,02 a 3,5 g/10 min, en la que la composición tiene un módulo de Young de flexión mayor de 1355*{1-exp[-235*(densidad - 0,9448)]}.

18. Una composición, preparada por el proceso de la cláusula 1, y que comprende una resina de polietileno bimodal, y en la que la resina de polietileno bimodal comprende un polímero de etileno de alto peso molecular y un polímero de etileno de bajo peso molecular, y en la que el polímero de etileno de bajo peso molecular tiene un MI_2 de 10 g/10 min a 1000 g/10 min, y una densidad de al menos 0,920 g/cm^3, y

en la que la composición tiene una densidad de 0,915 g/cm^3 a 0,970 g/cm^3.

19. La composición de la cláusula 18, en el que la composición tiene un módulo de Young de flexión, medido en un aparato Instron de acuerdo con la norma ISO 178, mayor de 1340*{1-exp[-235*(densidad - 0,9451)]}.

20. La composición de la cláusula 17, preparada por el proceso de la cláusula 2.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de etileno obtenible por un proceso que comprende polimerizar etileno, solo, o con un comonómero, para producir un polímero de etileno en una primera etapa, transferir el polímero producido en la primera etapa a una segunda etapa, en la que se polimeriza un etileno de segunda etapa, solo, o con un comonómero, en presencia del polímero producido en la primera etapa, y en el que la primera etapa es una etapa de polimerización en suspensión, y la polimerización en la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende: (a) un precursor de catalizador sólido que comprende un metal de transición seleccionado de titanio y vanadio; magnesio, un haluro, un dador de electrones y un material en forma de partículas sólido que comprende un óxido inorgánico, y (b) un compuesto de organoaluminio; y en el que el diámetro medio de partículas del precursor de catalizador sólido, basado en el volumen total de precursor de catalizador sólido, D_{50}, varía de 1 a 13 micrómetros,

teniendo dicha composición una densidad de 0,915 a 0,970 g/cm^3 y un MI_5 de 0,02 a 3,5 dg/min, y en el que la composición tiene

(a) menos de 6 geles por m^2 de un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menos de 100 geles por m^2 de un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, en el que el número y tamaño de los geles se determinan en una muestra de 5 m^2 de una película colada de 50 micrómetros de grosor preparada a partir de la composición de polímero de etileno, y

(b) un módulo de Young de flexión, medido en un aparato Instron según la norma ISO 178, mayor de 1340*{1-exp[-235*(densidad - 0,9451)]}.

2. Una composición de polímero de etileno obtenible por un proceso que comprende polimerizar etileno, solo, o con un comonómero, para producir un polímero de etileno en una primera etapa, transferir el polímero producido en la primera etapa a una segunda etapa, en la que se polimeriza un etileno de segunda etapa, solo, o con un comonómero, en presencia del polímero producido en la primera etapa, y en el que la primera etapa es una etapa de polimerización en suspensión, y la polimerización en la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende: (a) un precursor de catalizador sólido que comprende un metal de transición seleccionado de titanio y vanadio; magnesio, un haluro, un dador de electrones y un material en forma de partículas sólido que comprende un óxido inorgánico, y (b) un compuesto de organoaluminio; y en el que el diámetro medio de partículas del precursor de catalizador sólido, basado en el volumen total de precursor de catalizador sólido, D_{50}, varía de 1 a 13 micrómetros,

teniendo dicha composición una densidad de 0,915 a 0,970 g/cm^3 y un MI_5 de 0,02 a 3,5 dg/min, y en el que la composición tiene

(a) menos de 6 geles por m^2 de un tamaño mayor de 800 micrómetros, y menos de 100 geles por m^2 de un tamaño en el intervalo de 400 a 800 micrómetros, en el que el número y tamaño de los geles se determinan en una muestra de 5 m^2 de una película colada de 50 micrómetros de grosor preparada a partir de la composición de polímero de etileno, y

(c) un módulo de Young de flexión mayor de 1355*{1-exp[-235*(densidad - 0,9448)]}.

3. Un artículo de fabricación que comprende la composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

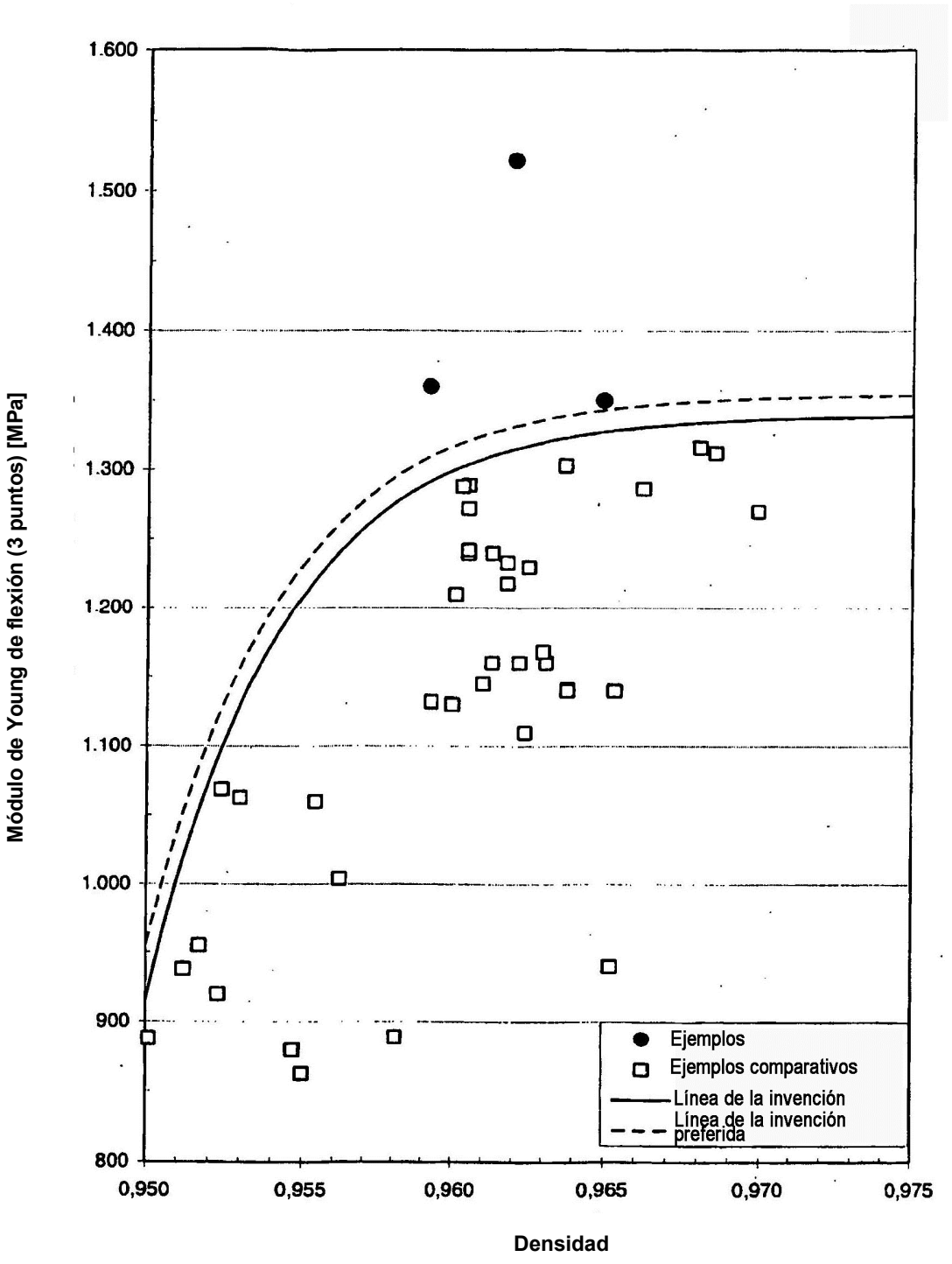
1.600
1.500
1.400
1.300
1.200
1.100
1.000
900
800
Módulo de Young de flexión (3 puntos) [MPa]
0,950
0,955
0,960
0,965
0,970
0,975
Densidad
Ejemplos
Ejemplos comparativos
Línea de la invención
Línea de la invención preferida

Figura 1