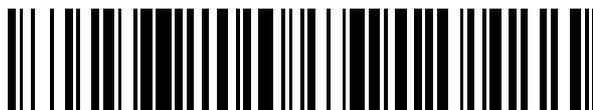


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 361**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/04** (2006.01)

**C08L 23/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2003 PCT/EP2003/04233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2003 WO03091328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2003 E 03725085 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 1501892**

54 Título: **Procesamiento mejorado de polímeros bimodales**

30 Prioridad:

**26.04.2002 EP 02076660**

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

**24.10.2016**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**DUPIRE, MARC;  
LINDT, TOM y  
DEBRAS, GUY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 587 361 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

Procesamiento mejorado de polímeros bimodales

5 La presente invención se refiere a mezclas homogéneas de dos o más fracciones del mismo tipo de polímero y caracterizadas por diferentes pesos moleculares o de dos o más polímeros que tienen diferentes composiciones químicas o de polímeros y cargas o aditivos.

10 En la técnica se sabe que las poliolefinas, tales como los polietilenos que tienen un peso molecular alto que generalmente tienen propiedades mecánicas mejoradas sobre sus homólogos de peso molecular más bajo. Sin embargo, las poliolefinas de peso molecular alto pueden ser difíciles de procesar y pueden ser costosas de producir. Las poliolefinas que tienen una distribución bimodal del peso molecular bimodal son deseables debido a que pueden combinar las propiedades mecánicas ventajosas de fracción de peso molecular con las propiedades de procesamiento mejoradas de la fracción de peso molecular bajo.

15 Para muchas aplicaciones de PEAD, polietileno con tenacidad, resistencia y resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (RCAA) es importante. Estas propiedades mejoradas son más fácilmente alcanzables con polietileno de peso molecular alto. Sin embargo, a medida que el peso molecular del polímero aumenta, la procesabilidad de la resina disminuye. Al proporcionar un polímero con una DPM amplia o bimodal, las propiedades deseadas que son características de la resina de peso molecular alto se mantienen, mientras que la procesabilidad, particularmente la capacidad de extrusión, se mejora.

20 Hay varios procedimientos para la producción de resinas de distribución de peso molecular bimodal o amplia: mezcla en fusión, reactor en configuración en serie, o reactor simple con catalizadores de doble sitio. La mezcla en fusión sufre las desventajas provocadas por la exigencia de una homogeneización completa y de alto coste.

25 Los catalizadores de metaloceno son conocidos en la producción de poliolefinas. Por ejemplo, el documento EP-A-0619325 describe un procedimiento para la preparación de poliolefinas, tales como polietilenos que tienen una distribución de peso molecular bimodal o al menos multimodal. En este procedimiento, se usa un sistema catalizador que incluye al menos dos metalocenos. Los metalocenos utilizados son, por ejemplo, un copolímero de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio y dicloruro de etilen-bis(indenil)circonio. Mediante el uso de los dos catalizadores de metaloceno diferentes en el mismo reactor se obtiene una distribución de peso molecular que es, al menos, bimodal.

El documento EP-A-0881237 divulga la producción de poliolefinas bimodales con catalizadores de metaloceno en dos zonas de reacción.

30 Se producen buenas resinas para tuberías mediante un polietileno de alta densidad de peso molecular bajo que tiene poca o ninguna ramificación de cadena corta (RCC) debido a la incorporación de comonomero con una resina de polietileno lineal de baja densidad que tiene un peso molecular alto y una gran cantidad de ramificación de cadena corta. Por ejemplo, los documentos WO02/36678 y WO02/34829 describen ambas resinas para tuberías de polietileno preparadas a partir de mezclas químicas o físicas de fracciones de polietileno de peso molecular alto y de peso molecular bajo.

35 Para las mezclas físicas, cada polímero se produce individualmente en un reactor y se mezcla con el otro por extrusión. La mezcla física es deseable cuando los polímeros que se van a mezclar se preparan en condiciones muy diferentes y mutuamente incompatibles: a menudo conduce a una mala mezcla de las masas fundidas que deja partículas microscópicas grandes de peso molecular alto, que se denominan geles, incluidas en el producto final.

40 Para las mezclas químicas, el producto de una primera zona de reacción en cascada, incluyendo el monómero de olefina, se pone en contacto con el segundo coreactivo y el sistema catalizador en una segunda zona de reacción en cascada para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en la segunda zona de reacción. Tal procedimiento se divulga, por ejemplo, en el documento WO01/09200. Incluso la mezcla química no produce una buena homogeneidad: cada grano de la pelusa que sale del reactor está compuesto, en cierta medida, de los dominios de las fracciones de peso molecular alto dentro de una matriz que tiene un peso molecular promedio más bajo. Dicha separación de fases podría explicarse por la distribución de los tiempos de residencia en los dos reactores. Por tanto, una etapa de extrusión es necesaria para dispersar los dominios de peso molecular alto. La heterogeneidad aumenta al aumentar la diferencia entre los pesos moleculares o entre las composiciones químicas de las dos fracciones poliméricas y, como resultado, la homogeneización de la pelusa se hace más difícil, incluso con el uso de extrusoras de doble tornillo.

50 La mezcla de polímeros que tienen longitudes de cadena significativamente diferentes está dirigida por la termodinámica y la reología, incluso si son totalmente compatibles. Los principales problemas residen en la muy alta viscosidad de la fracción de peso molecular alto (PMA) y en la gran diferencia en las viscosidades de las dos fracciones poliméricas.

55 Del mismo modo, puede ser difícil incorporar negro de carbono en una mezcla polimérica preparada con una fracción de peso molecular alto y una fracción de peso molecular bajo, ya que se sabe que el negro de carbono tiende a no entrar en la fracción de peso molecular alto.

También puede ser difícil dispersar homogéneamente en un polímero, cargas, tales como, por ejemplo, nanopartículas de arcilla, carbonato de calcio, dolomita,  $\text{CaSO}_4$ , silicatos, asbestos, caolín, mica,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grafito, negro de carbono, fibras de carbono, fibra de cerámica o talco, debido a la viscosidad muy alta de cualquiera de los componentes de la matriz (polímero bimodal) o la totalidad de la matriz (polímero de peso molecular alto).  
 5 Esto es especialmente cierto si la carga es en forma muy finamente dividida, tales como las nanopartículas de nanoarcilla.

Las tecnologías de mezcla actuales utilizan diferentes tipos de extrusores y mezcladores, tales como, por ejemplo, extrusores de un tornillo o de doble tornillo, mezcladores de flujo de extensión o bombas de engranaje. Todas estas técnicas son muy ineficientes para masas fundidas del polímero altamente viscoso que tiene fracciones con grandes diferencias de viscosidad o para polímeros que tienen diferencias grandes en la composición química: por tanto, es necesario llevar a cabo múltiples reextrusiones del producto con el fin de alcanzar un nivel aceptable de homogeneidad. Tales múltiples reextrusiones pueden, a su vez, ser perjudiciales para la calidad final del producto mediante la producción de, por ejemplo, escisión de cadena, reticulación, amarilleamiento, olores o degradación de aditivos.

15 La reducción de la viscosidad del polímero por medio de un disolvente adecuado que tiene una acción plastificante podría resolver el problema, en situaciones en las que existe un disolvente de este tipo. Los plastificantes eficaces, conocidos en la industria, son, sin embargo, muy difíciles de retirar del producto final después de la extrusión y, por tanto, afectan de forma permanente las propiedades del producto final.

20 Los documentos de la técnica anterior US-A-5106906 y US-A-5290827 divulgan el uso de fluidos o gases supercríticos para mejorar la miscibilidad de polímeros de diferente naturaleza que no son miscibles.

Por tanto, existe la necesidad de producir mezclas homogéneas de polímeros que tienen pesos moleculares y viscosidades diferentes o que tienen diferentes composiciones químicas, mediante una técnica que supere las dificultades de las técnicas actuales.

25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un plastificante que sea soluble en muchos polímeros fundidos, que reduzca eficazmente la viscosidad de los polímeros y que pueda retirarse fácilmente.

Es otro objetivo de la presente invención preparar mezclas homogéneas bimodales o multimodales de dos o más fracciones del mismo tipo de polímero y caracterizadas por diferentes pesos moleculares o de dos o más polímeros que tienen composiciones químicas diferentes.

30 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar mezclas homogéneas de polímeros y cargas o aditivos.

De acuerdo con ello, la presente invención divulga un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de una mezcla polimérica homogénea bimodal o multimodal que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una resina polimérica heterogénea bimodal o multimodal preparada mediante mezcla química o física de dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes o, de dos o más resinas poliméricas que tienen diferentes composiciones químicas, o ambos, o proporcionar dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes o, dos o más resinas poliméricas que tienen composiciones químicas diferentes o ambos;
- b) calentar la o las resinas de la etapa a) por encima de la temperatura de reblandecimiento;
- 40 c) después o durante el calentamiento de la etapa b), introducir un fluido supercrítico o una mezcla de fluidos supercríticos;
- d) mezclar a temperatura y presión elevadas para reducir la viscosidad en al menos un 10 %;
- e) retirar el fluido supercrítico mediante despresurización en estado fundido; y
- f) recuperar una mezcla polimérica homogénea bimodal o multimodal.

45 Opcionalmente, antes de retirar el fluido supercrítico mediante despresurización, la masa fundida puede enfriarse con mezcla hasta que la viscosidad ha aumentado de nuevo al valor que tenía después de la etapa de calentamiento b) y antes de mezclar con el fluido supercrítico.

50 Un gas o líquido en condiciones ambientales se convierte en un fluido supercrítico (FSC) cuando se comprime y se calienta hasta condiciones por encima de su punto crítico. A medida que se aproxima al punto crítico de una sustancia, su compresibilidad isotérmica tiende a infinito y, por lo tanto, su volumen molar o la densidad cambian dramáticamente. En la región crítica, una sustancia que es un gas en condiciones normales exhibe una densidad similar a la de un líquido y una capacidad de disolvente muy incrementada que depende de la presión. La capacidad de disolvente variable de un fluido supercrítico es la base sobre la cual se pueden concebir procedimientos de separaciones. (En Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Segunda edición. Eds. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges. Volumen 16, pág. 368 - 3 99, 1989.)

55 Las temperaturas críticas de los gases y los líquidos pueden diferir en cientos de grados y esta diferencia sugiere el uso de fluidos supercríticos específicos en aplicaciones específicas. Las temperaturas críticas del dióxido de

carbano, etano, etileno son cercanas a la temperatura ambiente y, de este modo, los hace muy atractivos para muchas aplicaciones.

5 Para la presente invención, el fluido supercrítico se puede seleccionar de los gases que tienen su punto crítico en un intervalo que se puede alcanzar en las condiciones del procedimiento, es decir, temperaturas críticas por debajo de 400 °C, preferiblemente entre -50 °C y 350 °C y, lo más preferiblemente, entre 10 °C y 250 °C, y que tienen presiones críticas por debajo de 50 MPa, preferiblemente entre 0,05 y 40 MPa y lo más preferiblemente entre 0,1 y 30 MPa. Los gases adecuados se pueden seleccionar de entre dióxido de carbono, óxido nitroso, metano, nitrógeno, propano, difluoroclorometano, trifluorometano, etano y dióxido de azufre o mezclas de los mismos. El dióxido de carbono se prefiere para las mezclas homogéneas de poliolefinas: tiene una temperatura crítica de 31,1 °C y una presión crítica de 7,38 MPa. El dióxido de carbono supercrítico es soluble en poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, a presión y temperatura elevadas, y se retira fácilmente mediante despresurización.

El dióxido de carbono supercrítico se ha utilizado en diversas aplicaciones tales como, por ejemplo, como auxiliar de desvolatilización, como agente espumante en la preparación de espumas microcelulares o en la mezcla de polímeros no miscibles, como se describe en el documento EP-A-361,247.

15 La cantidad de gases supercríticos o mezclas de gases añadidos a los polímeros se rige esencialmente por la diferente solubilidad de cada gas en la mezcla polimérica en cuestión y normalmente es de 0,05 a 20 % en peso, basado en el peso total de la mezcla, preferiblemente es de 0,1 a 12 % en peso.

La mezcla se realiza en presencia del fluido supercrítico a una temperatura de 50 a 350 °C, preferiblemente a una temperatura de 150 a 240 °C y a una presión de desde 8 a 30 MPa, preferiblemente de 15 a 20 MPa.

20 La mezcla se enfría opcionalmente con el fin de reducir la viscosidad a su valor inicial justo después de calentar a la temperatura de reblandecimiento y antes de mezclar con el fluido supercrítico.

El fluido supercrítico se retira después mediante despresurización en estado fundido.

25 La presente invención también da a conocer la mezcla de resina homogénea bimodal o multimodal de acuerdo con la reivindicación 6, como resultado de una mezcla física o química de dos o más fracciones del mismo tipo de polímero y caracterizada por diferentes pesos moleculares o de dos o más polímeros que tienen diferentes composiciones químicas, o ambos, preparándose dicha mezcla homogénea con un fluido supercrítico. La cantidad de fracción de peso molecular alto que no se dispersa en la fracción continua de peso molecular bajo es inferior al 2 % con respecto al peso de la mezcla de resina, para todas las proporciones de la fracción de peso molecular alto.

30 La mezcla de resina homogénea comprende cargas o aditivos en las que la capacidad de dispersión se mejora mediante el procedimiento de la invención. La carga es negro de carbono.

35 En una realización preferida de la presente invención, los polímeros de partida son poliolefinas compatibles que tienen pesos moleculares diferentes, una fracción de peso molecular alto (PMA) y una fracción de peso molecular bajo (PMB), mezclándose dichas fracciones física o químicamente para producir una poliolefina heterogénea bimodal. La bimodalidad se caracteriza por un valor grande de la relación  $HLMI_{mezcla} / HLMI_{fracción\ PMA}$ : es superior a 30, preferiblemente superior a 50. La HLMI se mide siguiendo el procedimiento de la prueba de la norma ASTM D 1238. Las mediciones se realizan a una temperatura de 190 °C para el polietileno y a una temperatura de 230 °C para el polipropileno. Se observa que la cantidad de fracción de peso molecular alto no se dispersa en la fracción de peso molecular bajo continuo es menor que 2 %, para todas las proporciones de la fracción de peso molecular alto.

40 La presente invención divulga adicionalmente el uso de acuerdo con la reivindicación 7 de un fluido supercrítico para homogeneizar una resina polimérica heterogénea bimodal o multimodal resultante de una mezcla física o química de dos o más fracciones del mismo tipo de polímero y que se caracteriza por pesos moleculares diferentes o de dos o más polímeros que tienen diferentes composiciones químicas, o ambos.

Los polímeros pueden ser cualquier polímero, tales como, por ejemplo, poliolefinas, fluoruro de polivinilideno (PVDF), metacrilato de polimetilo (PMMA) o poliestireno (PS).

45 Preferiblemente, el polímero bimodal o multimodal de la presente invención es el resultado de la mezcla física o química de dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes.

Preferiblemente, los polímeros son poliolefinas, más preferiblemente homopolímeros o copolímeros de etileno o propileno, y lo más preferiblemente, homopolímeros o copolímeros de etileno.

50 La presente invención divulga adicionalmente el uso de un fluido supercrítico para preparar mezclas homogéneas de uno o más polímeros con negro de carbono y/o cargas o aditivos.

**Lista de figuras**

- La Figura 1 representa la distribución del peso molecular del polietileno bimodal del ejemplo 1 antes y después del tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico.
- 5 La Figura 2 representa la fotografía de una sección de la pelusa de grano sin tratar del polietileno bimodal del ejemplo 1, como se ve a través de un microscopio óptico equipado con un dispositivo de contraste de fase.
- La figura 3 representa la viscosidad expresada en Pa.s como una función de la velocidad de cizalladura expresada en s<sup>-1</sup> para la resina del ejemplo 1 tratada con y sin CO<sub>2</sub> supercrítico y a diferentes temperaturas (expresadas en °C) y concentraciones de CO<sub>2</sub> (expresadas en bares).
- 10 La figura 4 representa la fotografía de una sección de gránulos del polietileno bimodal del ejemplo 1 después del tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico como se ve a través de un microscopio óptico equipado con un dispositivo de contraste de fase.
- Las figuras 5a, 5b y 5c representan fotografías de una sección de gránulo del polietileno bimodal del ejemplo 1, no tratado con CO<sub>2</sub> supercrítico, y, respectivamente, después de uno, dos y tres extrusiones, como se ve a través de un microscopio óptico equipado con un dispositivo de contraste de fase.
- 15 La figura 6 representa la fotografía de una sección de gránulos del polietileno bimodal del ejemplo 1 después de una extrusión en un extrusor industrial, como se ve a través de un microscopio óptico equipado con un dispositivo de contraste de fase.

**Ejemplos**

- 20 El ejemplo 1 muestra los resultados obtenidos con una resina de polietileno bimodal preparada en un reactor de doble bucle con un solo catalizador de metaloceno y tratado con CO<sub>2</sub> supercrítico. Para la comparación (ejemplo comparativo 1), la misma resina se extruyó tres veces en un extrusor de doble tornillo convencional.

El ejemplo comparativo 2 representa una resina de polietileno bimodal preparada en un reactor de doble bucle con un solo catalizador de metaloceno y extruida tres veces en un extrusor de doble tornillo convencional.

**A. Preparación del catalizador**

- 25 Se preparó dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio de acuerdo con el procedimiento de Brintzinger como tal como se publica en Journal of Organometallic Chemistry, 288 (1985) páginas 63 a 67.

Se secaron 50 g de sílice en un reactor de lecho fluido durante 5 horas a 150 °C bajo un flujo de nitrógeno.

- 30 Se suspendieron 10 g de la sílice desecado (1,6 ml/g, 300 m<sup>2</sup>/g) con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo equipado con agitación mecánica y dispositivos de calentamiento, un embudo de adición y un condensador de reflujo.

Lentamente se añadieron 16 g de una solución de MAO (30 % en peso en tolueno) en aproximadamente 5 minutos a la suspensión a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a reflujo en tolueno y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas con agitación suave.

- 35 Después, la suspensión se enfrió y se filtró. El sólido blanco resultante se lavó tres veces con 50 ml de tolueno recién preparado.

El producto de sílice/MAO obtenido de este modo se resuspendió con 50 ml de tolueno recién preparado a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico. A la suspensión se añadieron 0,28 g de polvo de metaloceno y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación suave a temperatura ambiente durante 4 horas.

- 40 Después, se filtró la suspensión. El producto final se lavó sucesivamente con 50 ml de tolueno recién preparado y cuatro veces con 50 ml de pentano. El sólido se secó durante 12 horas al vacío.

**B. Preparación de la resina de polietileno**

- 45 La fabricación de una resina de polietileno que comprende una mezcla de polímeros de etileno de peso molecular bajo y de peso molecular alto se llevó a cabo en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle conectados en serie.

- 50 En el primer bucle de la reacción se introdujeron de forma continua isobutano, etileno, hidrógeno, triisobutil aluminio (TIBAL) y el catalizador (preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección A anterior) y la polimerización de etileno se llevó a cabo en esta mezcla con el fin de formar el homopolímero de peso molecular bajo. Las condiciones de polimerización se indican en la Tabla I. El homopolímero resultante se introdujo de forma continua en un segundo reactor de bucle conectado al primer reactor de bucle junto con etileno, 1-hexeno e

- 5 isobutano. La polimerización del etileno y 1-hexeno se llevó a cabo en el mismo con el fin de formar el copolímero de peso molecular alto. La suspensión que comprende la mezcla de resina de polietileno de peso molecular bajo y las fracciones de polímero de etileno de peso molecular alto extrajeron de forma continua del segundo reactor de bucle. La suspensión se evaporó, a fin de evaporar el isobutano y los reactivos restantes presentes (etileno, 1-hexeno e hidrógeno) y para recuperar la resina de polietileno en forma de un polvo, que se sometió a secado con el fin de completar la desgasificación del isobuteno y el hexeno. Las condiciones de polimerización en el segundo reactor también se especifican en la Tabla I.

**TABLA I**

	Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
<b>Reactor 1</b>		
C <sub>2</sub> (% en peso)	6,1	4,1
Comonómero	-	-
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (% mol/mol)	0,029	0,044
T (°C)	90	90
Tiempo de residencia (h)	1,0	1,0
<b>Reactor 2</b>		
C <sub>2</sub> (% en peso)	7,32	8,14
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (% en peso/% en peso)	0,071	0,078
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (% mol/mol)	-	-
T (°C)	80	80
Tiempo de residencia (h)	0,67	0,65

- 10 Las propiedades de ambas fracciones de resina de polietileno de peso molecular bajo y de peso molecular alto y también de las resinas de polietileno bimodales se especifican en la Tabla II.

**TABLA II**

	Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Fracción de PMB (reactor 1)		
Peso (%)	53	56
MI2 (g/10 min)	152	501
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	972	975
Fracción de PMA (reactor 2)		
Peso (%)	47	44
HLMI (g/10 min)	0,03	0,03
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	920	919
Mezcla de resina de polietileno		
Hexeno g/kg	6,8	7,2
MIS (g/10 min)	0,28	0,29
HLMI (g/10 min)	9,3	16,1
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	947,6	950,4

- 15 El polietileno del ejemplo 1 tenía un carácter bimodal bien marcado como se muestra en la distribución del peso molecular representada en la Figura 1. La morfología muy heterogénea de la resina bimodal recogida directamente de los dos reactores en serie se exhibe en la figura 2 que representa una fotografía de una sección de una pelusa de grano como se ve a través de un microscopio óptico equipado con un dispositivo de contraste de fase. Se ve que la fracción de peso molecular alto, que aparece en color oscuro en la fotografía, se concentra en las regiones bien definidas y está claramente separada de la fracción de peso molecular bajo continua que aparece en color claro.

Al polietileno se añadió un paquete convencional de antioxidantes y ambos se introdujeron en el viscosímetro de Couette, junto con el CO<sub>2</sub> a temperatura elevada y presión elevada (supercrítica). El viscosímetro de Couette está completamente descrito en "A novel Couette Viscometer for polymer solutions in supercritical fluids" de J-H Oh y J.T. Lindt, pendiente de publicación en SPE Conference Proceedings en mayo de 2002. La mezcla tiene lugar a velocidades de deformación bajas durante largos períodos de tiempo, típicamente a velocidades de deformación de 0,1 a 1 s<sup>-1</sup>. Aunque las velocidades de deformación son muy bajas, la deformación promedio total experimentada por las masas fundidas es comparable a las encontradas en los extrusores convencionales con menor tiempo de residencia. Las mediciones de la viscosidad se realizan durante la mezcla en el viscosímetro de Couette.

El producto se mezcló a una temperatura comprendida entre 150 y 240 °C, con una presión de CO<sub>2</sub> de 18 MPa, durante 52 horas y con velocidades de cizalladura que varían de 0,1 a 1 s<sup>-1</sup>. Aunque las velocidades de deformación parecen muy bajas, la deformación promedio total experimentada por la masa fundida es comparable a la encontrada en los extrusores convencionales porque la cizalladura se aplicó durante un largo periodo de tiempo. La reducción de la viscosidad para las resinas de acuerdo con la presente invención se muestra en la figura 3, que representa la viscosidad expresada en Pa.s como una función de la velocidad de cizalladura expresada en s<sup>-1</sup> para diversas resinas. Se observa que la viscosidad se reduce en un factor de aproximadamente 10.

Los efectos combinados de la viscosidad reducida y del resultado de la deformación de cizalladura promedio total en una homogeneidad incrementada espectacularmente, como se exhibe en la figura 4, que representa una fotografía con el mismo microscopio óptico como la de la figura 2, del polietileno del Ejemplo 1 después del tratamiento en el viscosímetro de Couette con CO<sub>2</sub> supercrítico. Menos del 1 % de la fracción de peso molecular alto no se dispersó en la fracción de peso molecular bajo continua.

Se puede observar en la Figura 1, que también representa la distribución del peso molecular del polietileno del Ejemplo 1 en el viscosímetro de Couette, que la resina no se ha degradado por el largo tiempo de residencia en el equipo de mezcla. De hecho, se puede ver que el peso molecular del polietileno no se ha reducido y, por lo tanto, que la reducción de la viscosidad no es el resultado de una reducción en el peso molecular.

Para la comparación, el polietileno del Ejemplo 1 se extruyó tres veces en un extrusor de doble tornillo de co-rotación Brabender a 220 ° C y se granuló. Se recuperó una muestra del producto después de cada extrusión y se observó con el mismo microscopio óptico que el de la figura 2. Los resultados se presentan en las figuras 5a, 5b y 5c, que representan fotografías con el mismo microscopio óptico que el de la figura 2 de una sección de gránulo después de, respectivamente, una, dos y tres extrusiones. La heterogeneidad del producto disminuye después de cada extrusión, pero la dispersión final después de tres extrusiones no coincide con la de la muestra tratada de acuerdo con la presente invención.

El polietileno del ejemplo 1 también se extruyó en condiciones similares a las industriales, una vez, en un extrusor de doble tornillo de co-rotación Werner & Pfleiderer ZSK58 que tiene una zona de fusión y una zona de homogeneización, en condiciones suaves, con una temperatura de 230 °C, una velocidad de rotación de 15 rpm y una energía específica inferior, de 217 kW/ton. El resultado se presenta en la figura 6, que representa una fotografía, con el mismo microscopio óptico que el de la figura 2, de una sección del gránulo. La dispersión es muy escasa.

El polietileno del ejemplo comparativo 2 es también altamente bimodal y heterogéneo. Tiene una relación de la fracción  $HLM_{mezcla} / HLM_{PMA}$  de 537. Después de una, dos y tres extrusiones sucesivas en el extrusor de doble tornillo industrial Werner & Pfleiderer ZSK58 a una temperatura de 210 °C, una velocidad de rotación de 280 rpm y una energía específica alta de 448 kW/ton, los porcentajes de las fracciones de peso molecular alto no dispersas fueron, respectivamente, 26,5, 7,2 y 2,7 %.

Se han preparado tres mezclas con resinas de polietileno preparadas usando varios sistemas de catalizador y se mezclan en varias proporciones. Las propiedades de las resinas se muestran en la Tabla III. Las propiedades de las mezclas se muestran en la Tabla IV.

**TABLA III**

Resina	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	HLM1 (g/10 min)	Mn (k)	Mw (k)	Catalizador
R1	0,925	0,077	124	424	Cp-Flu
R2	0,927	0,15	40,8	526	ZN
R3	0,914	0,2	53,8	590	ZN
R4	0,938	0,06	76,2	696	ZN
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MI2 (g/10 min)	Mn (k)	Mw (k)	
R5	0,967	56	12,7	50,5	THI
R6	0,96	1,4	22,4	117	ZN
R7	0,967	28	11,7	63	ZN

Cp-Flu representa un catalizador de metalloceno del tipo de ciclopentadienilo-fluorenilo, Zn un catalizador de Ziegler-Natta y THI un catalizador de metalloceno del tipo DE tetrahidro-indenilo. Las resinas R1 a R4 son resinas de polietileno lineal de baja densidad y las resinas R5 a R7 son resinas de polietileno de alta densidad.

**TABLA IV**

Mezcla	Composición %	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	HLMI (g/10 min)	Mn (k)	Mw (k)
B1	44 % de R1/56 % de R2	0,951	6,6	22,7	234
B2	20 % de R2/80 % de R6	0,954	12,1	25,7	205
B3	11 %de R3/28 % de R4/61 % de R7	0,956	14	17,8	378

5

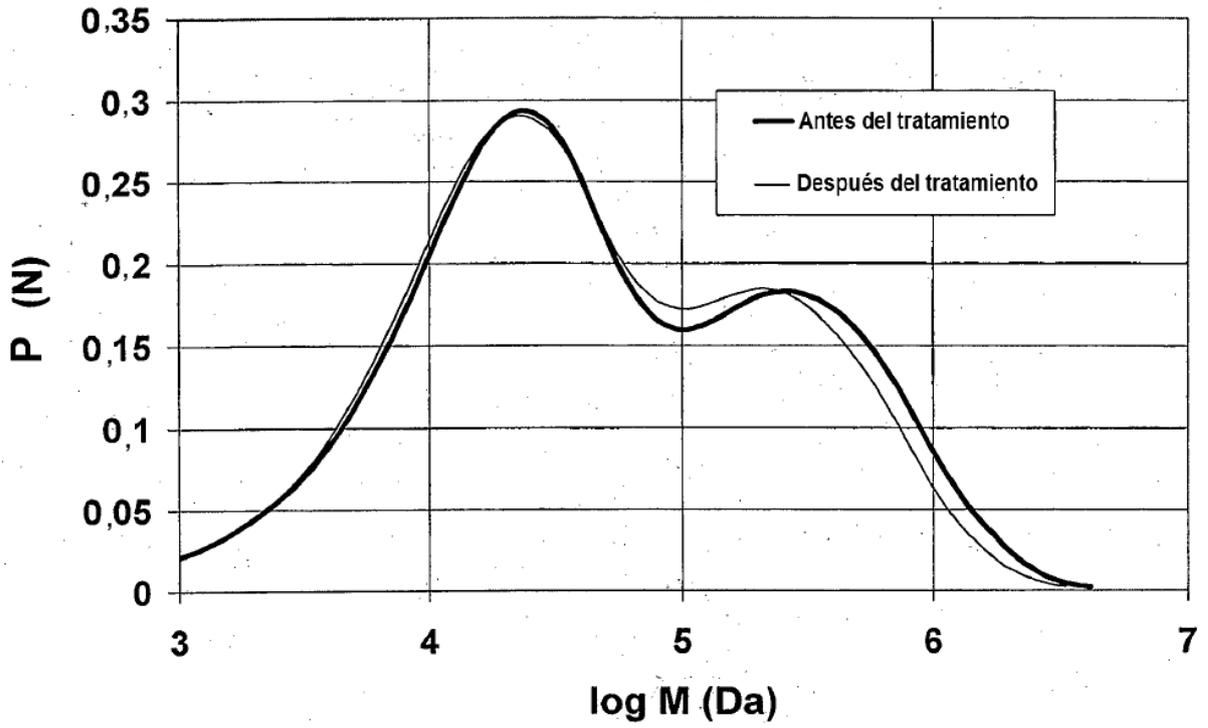
Estas mezclas extruidas sin dióxido de carbono supercrítico fueron muy heterogéneas y presentaron entre 18 y 25 % de polietileno de alta densidad que no se disolvió en la fracción de peso molecular bajo continua. Cuando se extruyó con dióxido de carbono supercrítico, todas ellas exhibieron un nivel de homogeneidad muy bueno, con menos del 2 % de polietileno de alta densidad sin disolver.

10 Por tanto, el fluido supercrítico es muy eficiente en la reducción de la viscosidad. También se puede modificar la polaridad y, por lo tanto, permite una mezcla más homogénea de cargas, nanocargas y aditivos.

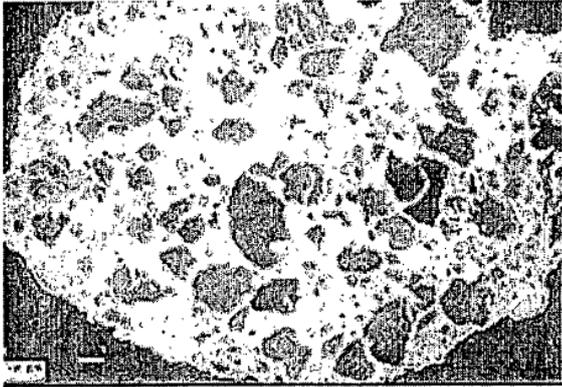
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una mezcla polimérica homogénea bimodal o multimodal, en el que el polímero es un homopolímero o un copolímero de etileno o propileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 a) proporcionar una resina polimérica heterogénea bimodal o multimodal preparada mediante mezcla química o física de dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes, o proporcionar dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes;
- 10 b) calentar la o las resinas de la etapa a) por encima de la temperatura de reblandecimiento;
- c) después o durante el calentamiento de la etapa b), introducir un fluido supercrítico o una mezcla de fluidos supercríticos;
- d) mezclar a una temperatura en el intervalo de -50 a 350 °C y a una presión en el intervalo de 0,05 a 40 MPa para reducir la viscosidad en al menos un 10 %, en el que las mediciones de la viscosidad se realizan durante la mezcla en el viscosímetro de Couette;
- 15 e) retirar el fluido supercrítico mediante despresurización en estado fundido; y
- f) recuperar una mezcla polimérica homogénea bimodal o multimodal, en el que la cantidad de fracción de peso molecular alto no dispersada en la fracción continua de peso molecular bajo es menor que 2 %, para todas las proporciones de la fracción de peso molecular alto.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fluido supercrítico es dióxido de carbono u óxido nitroso o metano o nitrógeno o propano o difluoroclorometano o trifluorometano o etano o dióxido de azufre, o mezclas de los mismos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el fluido supercrítico es dióxido de carbono supercrítico.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero es un homopolímero o un copolímero de etileno.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la bimodalidad de la mezcla polimérica homogénea se **caracteriza por** una relación de la fracción  $HLMI_{mezcla}/HLMI_{PMA}$  mayor que 30, estando producida dicha mezcla polimérica mediante mezcla física o química de poliolefinas compatibles que tienen pesos moleculares diferentes, una fracción de peso molecular alto (PMA) y una fracción de peso molecular bajo (PMB), y en el que HLMI se mide siguiendo el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C para el polietileno y a una temperatura de 230 °C para el polipropileno.
- 30 6. Una resina polimérica homogénea bimodal o multimodal obtenida mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como resultado de una mezcla física o una mezcla química de dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes, estando dicho polímero **caracterizado porque** la cantidad de fracción de peso molecular alto no dispersada en la fracción continua de peso molecular bajo es menos de 2 % para todas las proporciones de la fracción de peso molecular alto, dicha resina polimérica homogénea bimodal o multimodal comprende además cargas o aditivos con capacidad de dispersión mejorada, en la que la carga es negro de carbono.
- 35 7. Uso de un fluido supercrítico para mejorar la homogeneidad de las resinas heterogéneas bimodales o multimodales resultantes de una mezcla física o química de dos o más fracciones del mismo tipo de resina polimérica, teniendo dichas fracciones pesos moleculares diferentes.
- 40

Figura 1

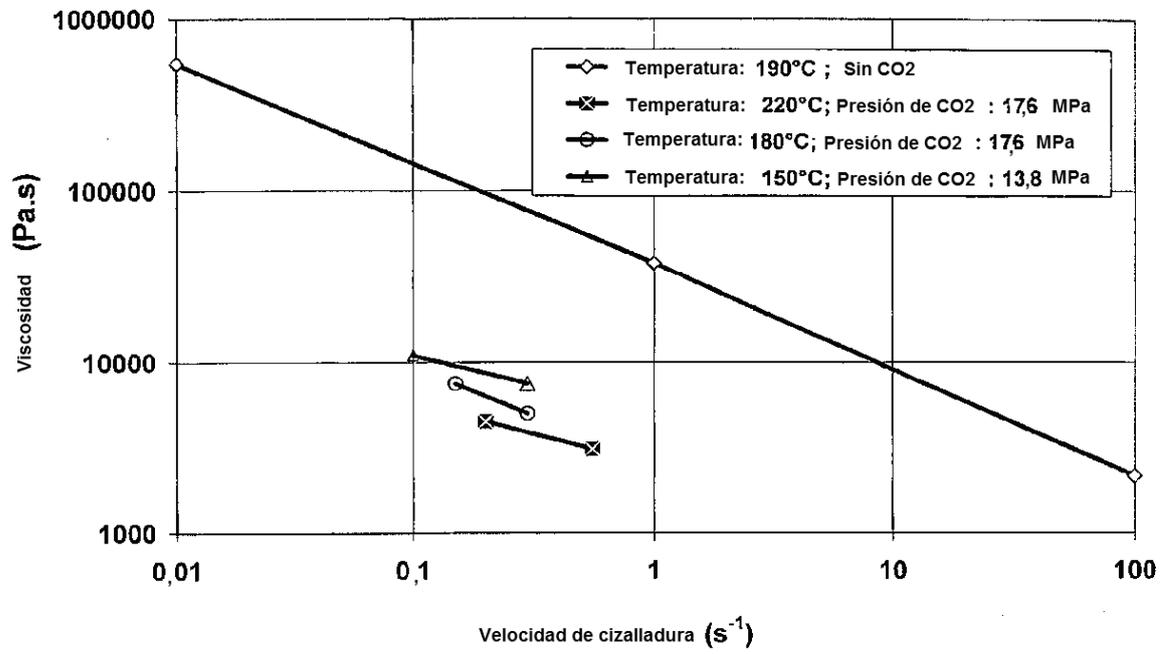


**Figura 2**

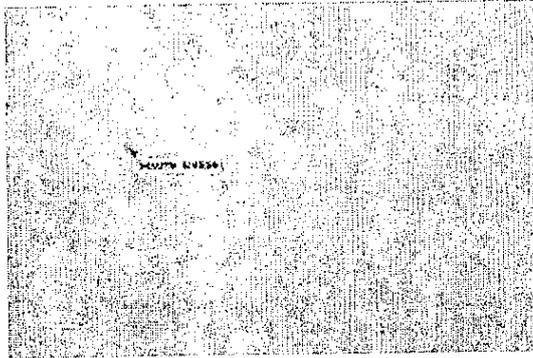


Aumento: 25x  
Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$

Figura 3

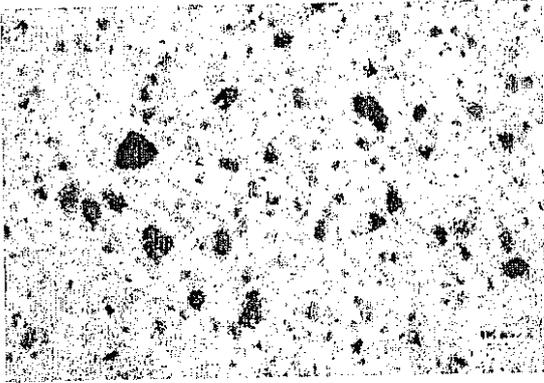


**Figura 4**



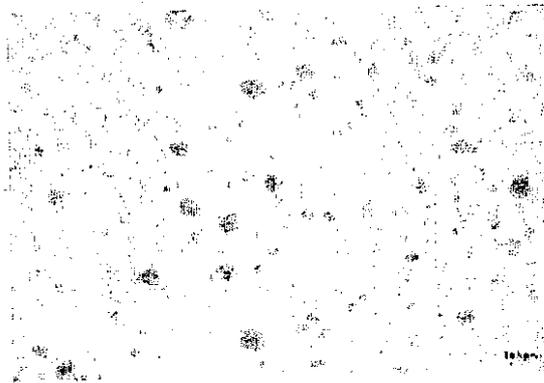
Aumento: 25x  
Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$

Figura 5



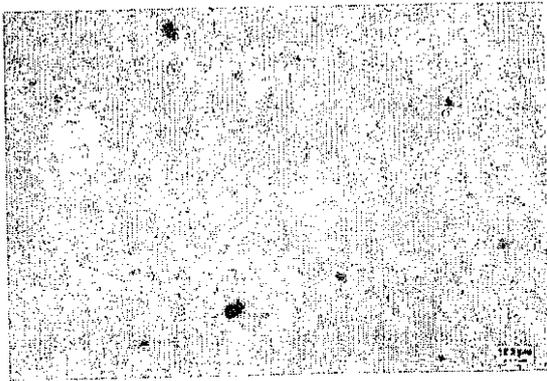
5a

Aumento: 25x  
Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$



5b

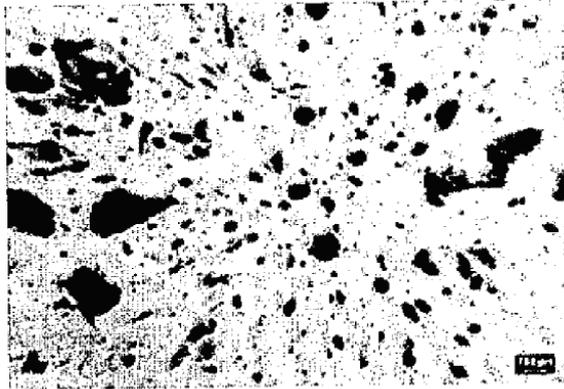
Aumento: 25x  
Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$



5c

Aumento: 25x  
Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$

Figura 6



Aumento: 25x  
Barra de escala: 100 μm

