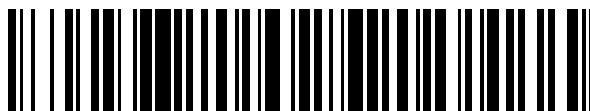


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 272**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013** **PCT/EP2013/051867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013** **WO13113797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013** **E 13702439 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2809717**

54 Título: **Polímeros de polietileno multimodal y procedimiento de preparación de dicho polímero**

30 Prioridad:

31.01.2012 GB 201201578

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

05.01.2017

73 Titular/es:

**NORNER AS (100.0%)
Asdalstrand 291
3960 Stathelle, NO**

72 Inventor/es:

**HELLAND, IRENE;
DRENG, TORE y
FOLLESTAD, ARILD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 596 272 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

Polímeros de polietileno multimodal y procedimiento de preparación de dicho polímero

Introducción

5 La presente invención se refiere a un polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal que comprende: (i) 20 a 70 % en peso de un homopolímero de etileno de peso molecular inferior; (ii) de 20 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular; y (iii) de 0,5 a 9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación del polietileno, a una composición
10 que comprende el polietileno y los procedimientos de preparación de artículos utilizando el polietileno o su composición. Los artículos de por sí, en particular tuberías, son un aspecto adicional de la invención.

Antecedentes

15 El polietileno (PE) es el material más utilizado habitualmente para la fabricación de tuberías que se utilizan para la distribución de agua y gas, a menudo bajo presión. Un campo de interés principal es el polietileno para tuberías de HDPE. Estas usan polietileno polimerizado a presiones moderadas, utilizando catalizadores de coordinación.

20 El polietileno utilizado para la fabricación de tuberías de HDPE debe cumplir ciertos requisitos. A menudo se utilizan a una presión interna alta y se someten fuerzas mecánicas externas. Aunque la presión total está, por lo general, muy por debajo de la tensión de fluencia del polímero, casi siempre se produce fallo mecánico antes de que el polímero se degrade químicamente. En general se acepta que esto es debido a la existencia de heterogeneidades locales de tamaño micrométrico en la tubería de polietileno, lo que causa una fuerte distribución de la tensión localizada alrededor de los defectos que supera la tensión de fluencia. Tal concentración de tensión induce la formación y el crecimiento de grietas por rotura de las fibrillas de agrietamiento. Por tanto se observa este modo de fallo aparentemente frágil, denominado crecimiento lento de grietas (CLG) se y limita la vida útil de las tuberías de polietileno.

25 Las tuberías de polietileno son particularmente adecuadas para la instalación de tuberías no convencionales debido a su flexibilidad, deformabilidad y disponibilidad en longitudes largas. El uso generalizado de las modernas técnicas de revestimiento y prácticas de instalación rápida de tuberías da lugar a unos elevados requisitos de materiales y garantías de rendimiento, particularmente en relación con el efecto de araños, muescas, mellas e impactos que son inherentes a estas técnicas y facilita el CLG. Al instalar tuberías mediante los modernos procedimientos de
30 instalación sin excavaciones ni fosas (por ejemplo, rotura de tuberías, perforación en dirección horizontal), se arrastra a la tubería horizontalmente a través del suelo. Aunque a menudo es altamente ventajoso porque no es necesario alterar la superficie de la tierra, por ejemplo, carreteras y otras instalaciones, y los costes de instalación se reducen significativamente, por otro lado, los procedimientos sin excavación tienen la desventaja de una alta tendencia a proyectar piedras, rocas, etc., que rayan la superficie exterior del tubo en la dirección longitudinal dirección. Además, en la parte inferior de dichos araños longitudinales, habrá una tensión tangencial local muy alta cuando se aplica presión dentro de la tubería. Por lo tanto, por desgracia, dichos araños son muy perjudiciales, ya que a menudo comienzan grietas que se propagan a través de la pared que, de otro modo, ni siquiera habrían comenzado. Además, las tuberías de HDPE se utilizan a veces para la realización de lodos abrasivos, por ejemplo, en operaciones de minería. Para tal uso, es importante que la tubería tenga una alta
40 resistencia a la abrasión.

Un polietileno con una resistencia superior tanto al inicio de grietas como a la propagación mediante CLG de cualquier grieta iniciada permitirá tuberías mejores y más duraderas y que los volúmenes de polietileno utilizados en la producción de tuberías aumenten aún más. Las tuberías con resistencia a la abrasión son particularmente atractivas.

45 Otro importante modo de fallo potencial para tuberías de HDPE con una presión interna en uso es la propagación rápida de las grietas (PRG). Si una grieta longitudinal se inicia sin que se alivie la presión del gas en el interior de una tubería con una PRG, la grieta tenderá a abrirse aún más, dividiendo la tubería muy rápido y sobre una gran distancia. Sin embargo, en una tubería con propiedades de PRG bajas, la división de la tubería se detendrá después de corta distancia corta. Por consiguiente, para la fabricación de tuberías es particularmente deseable u polietileno
50 con una resistencia superior a la PRG.

Hay varias propiedades importantes que el polietileno debe poseer para aplicaciones de tuberías con presión:

- 1) Resistencia al crecimiento lento de grietas (CLG)
- 2) Resistencia a la propagación rápida de grietas (PRG)
- 3) Procesabilidad para permitir la extrusión de tuberías (por ejemplo, como indica el MFR₅)
- 55 4) Resistencia a los araños / depresiones (por ejemplo, como lo indica la dureza, la resistencia a los araños y a la abrasión)
- 5) La resistencia a la formación de abombamientos dúctiles con el posterior estallado de la tubería

La resistencia al CLG y a la PRG significa que es menos probable que una grieta se propague a partir de un defecto existente, mientras que la resistencia a los arañazos y a las depresiones significa que es menos probable que se produzcan defectos que pueden inducir grietas.

La bibliografía indica que las mejoras en el CLG suelen causar un empeoramiento concomitante de la PRG. Esto se debe a un aumento del nivel del comonomero (que por lo general corresponde a la disminución de densidad) es beneficioso para el C mientras que una disminución del nivel de comonomero generalmente se dice que es beneficioso para la PRG y para el abultamiento dúctil. Por otra parte, se sabe que si MFR₅ disminuye, aumenta el FNCT. Sin embargo, esto no sería aceptable, dado que con el fin de extruir el polímero a la tubería, el MFR₅ debe mantenerse en el intervalo normalmente utilizado para la procesabilidad. La resistencia a la abrasión de los arañazos también debe mantenerse en un máximo, de manera que los defectos que aumentan la propensión a que se desarrollen grietas se reducen al mínimo. Por la misma razón, la dureza del polímero debe maximizarse. La dureza de un polietileno generalmente aumenta con el aumento de la cristalinidad y el aumento del espesor lamelar. Por otro lado, se sabe que la resistencia al CLG aumenta con la disminución de la cristalinidad.

Estos factores que contrarrestan hacen que sea muy difícil desarrollar polietileno para la fabricación de tuberías con el necesario equilibrio de las propiedades, por ejemplo, un CLG mejorado sin que afecte perjudicialmente a la PRG, la dureza, la resistencia a la abrasión, así como a la procesabilidad.

La resistencia de un HDPE al CLG generalmente se determina midiendo su resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (RATA). La resistencia del HDPE a la PLG se determina generalmente mediante la medición de su resistencia al impacto.

Los polímeros empleados actualmente en las tuberías de HDPE son principalmente de dos tipos:

1) Cr HDPE monomodal, elaborado en un único reactor, con un catalizador de Cr (Phillips). Esta tecnología proporciona un perfil de propiedades relativamente pobre con respecto a las aplicaciones de tuberías de presión exigentes.

2) HDPE bimodal de Ziegler elaborado con dos reactores que funcionan en serie; un reactor que elabora un homopolímero de inferior peso molecular y un reactor que elabora un polímero de peso molecular más alto que contiene comonomero. Esta tecnología proporciona un mejor perfil de propiedades en comparación con Cr HDPE monomodal.

La técnica anterior también ha sugerido algunos polietilenos nuevos para la producción de tuberías. Por ejemplo, el documento US2009/0105422 describe una composición de moldeo de polietileno que tiene una distribución de masa molecular multimodal, y que comprende 45-55 % en peso de un homopolímero de etileno de inferior peso molecular, de 20 a 40 % en peso de un copolímero de superior peso molecular que comprende etileno y otra olefina que tiene de 4 a 8 carbonos y 15-30 % en peso de un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto. El polímero se realiza en intervalos de polimerización con la concentración de hidrógeno / etileno sucesivamente menor para cada etapa. Se dice que el polietileno tiene una combinación mejorada de resistencia al craqueo por tensión medioambiental, resistencia mecánica y comportamientos de procesamiento. Los ejemplos del documento US'422 muestran que un polietileno trimodal que comprende 50 % en peso de homopolímero de etileno de inferior peso molecular, 32 % en peso de copolímero de etileno de superior peso molecular en peso / 1-buteno y 18 % en peso de copolímero de etileno peso molecular ultraalto/1-buteno tiene una ESCR mejorada a en comparación con un polietileno bimodal comparativo. Los ejemplos también muestran que su rendimiento mecánico, específicamente la tenacidad al impacto con mellas y la fluencia a la tracción, del polietileno trimodal es ampliamente similar al del ejemplo comparativo bimodal. La resistencia al rayado no se menciona.

El documento US 6.713.561 divulga una composición de moldeo de polietileno similar hecha de una manera similar y enseña que proporciona una mejor relación de rigidez y resistencia al agrietamiento por tensión, así como una alta velocidad de hinchamiento de su masa fundida. Esto último es particularmente ventajoso en la preparación de artículos tales como botellas y botes mediante moldeo por soplado. Los ejemplos del documento US'561 muestran que, en comparación con una composición bimodal correspondiente, la composición de moldeo de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por tensión y velocidad de hinchamiento mejoradas, así como una resistencia a la flexión de fluencia comparable.

El documento US 7.829.646 da a conocer que la fabricación de material para tuberías de HDPE en una etapa de polimerización con el catalizador de Cr / aluminofosfato proporciona una resistencia a la abrasión más favorable que cuando se usa el catalizador de Cr convencional en una sola etapa, así como cuando se utiliza catalizador de Ziegler en dos etapas.

La técnica anterior también incluye el documento WO 2004/058878, que divulga una composición de moldeo por soplado de polietileno particularmente adecuado para moldeo por soplado grandes piezas; el documento WO 2006/045550, que da a conocer una composición de polietileno de alta densidad; y el documento EP1041113, que divulga un polietileno multimodal de alta densidad.

Sin embargo, ninguno de los documentos de la técnica anterior dan a conocer un polietileno multimodal para la producción de tuberías que proporciona un CLG mejorado en comparación con un polietileno bimodal sin impactar

negativamente a la PLG y, al mismo tiempo, manteniendo o mejorando la dureza y/o la resistencia a la abrasión y/o la resistencia al rayado. Tales polietilenos son particularmente atractivos, ya que las propiedades de dureza y resistencia a la abrasión minimizan la producción de retenes, muescas e imperfecciones que, posteriormente, pueden iniciar una grieta, mientras que un mejor rendimiento de CLG significa que si una grieta se desarrolla, lo hace durante un período de tiempo más largo, de ese modo mejora la vida útil de una tubería.

Por lo tanto, todavía hay una necesidad de polietileno para la fabricación de tuberías que exhiban un CLG mejorado sin una reducción concomitante de la PLG. Los polietilenos que adicionalmente muestran una resistencia a la abrasión comparable o aumentada y/o la dureza y/o resistencia al rayado de las tuberías de polietileno bimodales actuales, y, por lo tanto, reducen la probabilidad de que se produzca un arañazo iniciador de CLG, serían particularmente atractivos. Por supuesto, cualquier polietileno de nuevo desarrollo también debe ser procesable como se indica mediante un MFR₅ en el intervalo aceptado para aplicaciones de tuberías, por ejemplo 0,2-1,4 g/10 min.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que un polietileno multimodal (preferentemente polietileno que tiene una composición trimodal y/o polietileno que tiene distribución de peso molecular trimodal) y que comprende una cantidad relativamente pequeña (por ejemplo, 0,5-9,5 % en peso de polietileno) de un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto exhibe esta combinación de propiedades altamente deseable. Teniendo en cuenta la pequeña cantidad de copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto presente, el grado en que el CLG se mejora sin que produzca un efecto perjudicial sobre las otras propiedades clave (por ejemplo, PLG, dureza, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado y capacidad de procesamiento) es sorprendente. Incluso hay evidencia de que el CGS, la dureza y la resistencia al rayado es mejor cuando la composición de polímero tiene una menor cantidad de copolímero de etileno de superior peso molecular que cuando se tiene una cantidad mayor.

Una cuestión importante adicional es cómo fabricar el polietileno multimodal de la invención. Tales polímeros pueden fabricarse por, por ejemplo, extrusión de la mezcla de polímeros polimerizados por separado o mediante polimerizaciones secuenciales. Cuando se utiliza la polimerización secuencial, en general, los polímeros se preparan en el orden de peso molecular creciente y/o de contenido de comonomero creciente o de peso molecular decreciente y/o de contenido de comonomero decreciente.

Sumario de la invención

Visto desde un primer aspecto, la presente invención proporciona un polietileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular, que comprende:

- (i) 20-70 % en peso de un homopolímero de etileno de inferior peso molecular;
- (ii) de 20 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular; y
- (iii) de 0,5 a 9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso mayor que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular.

Preferentemente, el polietileno tiene una composición multimodal.

Visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polietileno como se ha definido anteriormente, que comprende polimerizar etileno y, según se requiera, al menos uno de otra α -olefina para producir dicho polietileno, en el que dicha polimerización se lleva a cabo en al menos tres etapas.

Visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona un polietileno obtenible por un procedimiento como se ha definido anteriormente.

Visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición que comprende un polietileno como se ha definido anteriormente.

Visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo que comprende un polietileno como se ha definido anteriormente o una composición como se ha definido anteriormente.

En una realización preferida, el artículo es una tubería.

Vista desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un artículo como se ha definido anteriormente que comprende moldeo, por ejemplo, moldeo por soplado, de un polietileno como se ha definido anteriormente o una composición como se ha definido anteriormente.

Visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de un polietileno como se ha definido anteriormente o una composición como se ha definido anteriormente en la fabricación de un tubería.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

- 5 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "polietileno" se refiere a un polímero que comprende al menos 50 % en peso, todavía más preferentemente al menos 75 % en peso, todavía más preferentemente al menos 85 % en peso y todavía más preferentemente al menos 90 % en peso de unidades derivadas de etileno.
- Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "homopolímero de etileno" se refiere a un polímero que consiste esencialmente en unidades de repetición derivadas de etileno. Los homopolímeros pueden, por ejemplo, comprender al menos 99 %, preferentemente al menos 99,5 %, más preferentemente al menos 99,9 % y aún más preferentemente al menos 99,95 %, por ejemplo 100 %, en peso de unidades de repetición derivadas de etileno.
- 10 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "copolímero de etileno," se refiere a un polímero que comprende unidades de repetición de etileno y al menos otro monómero. En los copolímeros típicos al menos 0,05 %, más preferentemente al menos 0,1 % y aún más preferentemente al menos 0,4 % en peso de unidades de repetición derivan de al menos un monómero distinto de etileno. Típicamente, los copolímeros de etileno no comprenderán más de 15 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómeros distintos de etileno.
- 15 Tal como se utiliza en el presente documento, % en peso se expresa en relación con peso del polietileno, a menos que se especifique lo contrario.
- Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "menor" y "mayor" se utilizan de forma relativa. Así, un polímero de etileno de peso molecular menor tiene un peso molecular menor que un polímero de mayor peso molecular.
- 20 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión polímero de BPM se refiere al polímero de etileno de peso molecular menor.
- Tal como se utiliza en el presente documento, el término APM1 se refiere al primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Tal como se utiliza en el presente documento, el término APM2 se refiere al segundo copolímero de etileno de superior peso molecular. APM1 y APM2 tienen cada uno pesos moleculares más altos que el polímero BPM. APM2 tiene un peso molecular más alto que APM1. Preferentemente, por tanto, el polietileno de la invención es trimodal.
- 25 Siempre que se utilice la expresión "peso molecular", se quiere decir el peso molecular promedio en peso, a menos que se especifique lo contrario.
- 30 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "multimodal" se refiere a un polímero que comprende una pluralidad de componentes o fracciones, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización y/o mediante el uso de un sistema catalizador de múltiples sitios (por ejemplo, un sistema que tiene más de un tipo de sitio activo) en una etapa o etapa y/o mediante el uso de dos o más catalizadores diferentes en una etapa de polimerización o etapa que resulta en pesos moleculares promedio en peso y distribuciones de peso molecular diferentes de los componentes y/o en diferentes contenidos de comonómero. El prefijo "multi" se refiere al número de componentes diferentes presentes en el polímero. Así, por ejemplo, un polímero que consiste en tres componentes solo se denomina "trimodal".
- 35 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "composición multimodal" se refiere a una composición que comprende una pluralidad de componentes o fracciones, que son cada uno diferente en composición. Preferentemente, los componentes o fracciones tienen cada uno una composición constituyente diferente. Así, por ejemplo, una composición que comprende un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno que comprende 0,1 % en peso de comonómero y un copolímero de etileno que comprende 0,5 % en peso de comonómero es una composición multimodal, específicamente una composición trimodal.
- 40 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "distribución multimodal del peso molecular" se refiere a la forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción del peso del polímero como una función de su peso molecular. Un polietileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular puede mostrar dos o más máximos o al menos estar claramente ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales. Además, la multimodalidad puede mostrarse como una diferencia en las curvas de la temperatura de fusión o de cristalización de los componentes. En contraste, un polímero que comprende un componente producido en condiciones de polimerización constante se denomina en el presente documento unimodal.
- 45 Tal como se utiliza en el presente documento, el término sistema catalizador se refiere a la entidad activa total que cataliza la reacción de polimerización. Típicamente, el sistema catalizador es un sistema catalizador de coordinación que comprende un compuesto de metal de transición (el sitio precursor activo) y un activador (a veces denominado cocatalizador), que es capaz de activar el compuesto de metal de transición.
- 50

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión catalizador de "Ziegler Natta (ZN)" se refiere a un catalizador que comprende, preferentemente, un componente de metal de transición (por ejemplo, Ti) que está unido por sigma a sus ligandos y un activador (por ejemplo, un compuesto organometálico que contiene Al). Los catalizadores de Ziegler Natta preferidos comprenden, opcionalmente, un material de construcción de las partículas.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "polimerización en suspensión" se refiere a una polimerización en la que el polímero se forma como un sólido en un líquido. El líquido puede ser un monómero del polímero. En este último caso, la polimerización se refiere, a veces, a una polimerización en masa. La expresión polimerización en suspensión abarca lo que veces en la técnica se hace referencia a polimerización supercrítico, es decir una polimerización en la que el polímero es un sólido suspendido en un fluido que está relativamente cerca de su punto crítico, o si el líquido es una mezcla, su punto pseudocrítico. Un fluido puede considerarse relativamente cerca de su punto crítico si su factor de compresibilidad es menos del doble de su factor de compresibilidad crítico o, en el caso de una mezcla, su factor de compresibilidad pseudocrítica.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "polimerización de múltiples etapas" se refiere a una polimerización que se lleva a cabo en dos o más etapas. Generalmente, cada etapa se lleva a cabo en un reactor separado. La expresión polimerización de múltiples etapas se utiliza de forma intercambiable con la polimerización de múltiples etapas.

Polietileno

El polietileno final para su procesamiento artículos (por ejemplo, tuberías) contendrá a menudo aditivos tales como negro de humo y colorantes como se describe a continuación que, por lo general, se mezclan en el polietileno como una mezcla madre concentrada una vez completada la síntesis de polietileno. Los siguientes detalles en relación con el polietileno se refieren al polietileno *per se* y no incluyen ningún tipo de aditivo adicional a menos que se indique explícitamente.

El polietileno de la presente invención es multimodal. El polietileno tiene una distribución multimodal (por ejemplo, trimodal) del peso molecular. Preferentemente, el polietileno tiene una composición multimodal (por ejemplo, trimodal).

La cantidad total de monómero de etileno presente en el polietileno de la presente invención es preferentemente de 50 a 99,9 % en peso, más preferentemente de 50 a 99,5 % en peso, aún más preferentemente de 75 a 99,0 % en peso, por ejemplo, 85 a 97 % en peso. Particularmente preferentemente, la cantidad total de monómero de etileno en el polietileno es 92 a 99,8 % en peso y más preferentemente, de 98 a 99,9 % en peso.

El contenido total de comonómero del polietileno de la presente invención es, preferentemente, de 0,1 a 10 % en peso, todavía más preferentemente de 0,2 a 5 % en peso y aún más preferentemente de 0,3 a 3 % en peso. Cuando se afirma en el presente documento que la cantidad de un monómero dado presente en un polímero es una cierta cantidad, debe entenderse que el monómero está presente en el polímero en forma de una unidad de repetición. El experto en la materia puede determinar fácilmente cuál es la unidad de repetición para cualquier monómero dado. El comonómero es preferentemente una o más (por ejemplo una) α -olefina. Particularmente preferentemente, el comonómero se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, sin embargo, la α -olefina es 1-buteno.

El polietileno de la presente invención es, preferentemente, un polietileno de alta densidad (HDPE). El HDPE tiene la ventaja de tener un peso relativamente bajo inherente, pero una resistencia mecánica alta, resistencia a la corrosión resistencia química y estabilidad a largo plazo. Preferentemente, el polietileno de la presente invención tiene una densidad de 935 a 910 kg / m³, más preferentemente 935 a 970 kg / m³, aún más preferentemente de 940 a 965 kg / m³ y aún más preferentemente de 945 a 962 kg / m³.

El polietileno de la presente invención tiene preferentemente un MFR₅ de 0,05 a 2,0, más preferentemente de 0,05 a 1,0, aún más preferentemente de 0,1 a 0,75 y aún más preferentemente de 0,15 a 0,6 g / 10 min. Este es un intervalo aceptable de aplicaciones de tuberías, es decir, asegura que el polietileno puede estar moldeado por extrusión.

El polietileno de la presente invención tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/ MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

El polietileno de la presente invención tiene, preferentemente, una temperatura de fusión de 100-140 °C, aún más preferentemente de 110 a 138 °C y aún más preferentemente 120 a 135 °C.

El Mn (peso molecular promedio en número) del polietileno de la presente invención es, preferentemente, 1.000-50.000 g/mol, aún más preferentemente 3.000-40.000 g / mol y aún más preferentemente de 5.000-30.000 g / mol. El peso molecular promedio en peso (Mw) del polietileno de la invención es, preferentemente, 100.000-1.000.000 g/mol, aún más preferentemente 150.000-750.000 g / mol y aún más preferentemente de 200.000-500.000 g / mol.

El polietileno de la presente invención es multimodal. Particularmente preferentemente, el polietileno de la invención es trimodal. Preferentemente, la distribución del peso molecular (M_w / M_n) del polietileno es de 5 a 100, más preferentemente de 10 a 50.

- 5 La multimodalidad y la amplia distribución de peso molecular del polietileno de la presente invención aseguran que se puede lograr un equilibrio atractivo de las propiedades del polímero. En particular, la presencia de una pequeña cantidad, por ejemplo, 0,5-9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, y, especialmente, un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto, da polietileno con una excelente resistencia al CLG, así como alta resistencia a la PLG, resistencia a los arañazos y dureza.

Polímero de inferior peso molecular

- 10 El polímero de inferior peso molecular presente en el polietileno de la presente invención es un homopolímero de etileno.

- Preferentemente, el homopolímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad de 920 a 980 kg / m³ y, más preferentemente, de 920 a 970 kg / m³. En algunos casos, el homopolímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad, preferentemente, de 930-965 kg/m³ y, más preferentemente, de 940-960 kg/m³. Aún más preferentemente, sin embargo, el homopolímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad de 960-975 kg/m³ y, más preferentemente, de 967-972 kg/m³.

Preferentemente, el homopolímero de etileno de inferior peso molecular tiene un MFR₂ de 10 a 5000 g / 10 min, aún más preferentemente de 20 a 2000 g / 10 min y aún más preferentemente de 50 a 1500 g / 10 min.

- 20 El homopolímero de etileno de inferior peso molecular tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/ MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

El homopolímero de etileno de inferior peso molecular, preferentemente, tiene una temperatura de fusión de 120-140 °C, aún más preferentemente de 125-138 °C y aún más preferentemente 127-135 °C.

- 25 El M_n del homopolímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, 1.000-100.000 g / mol, aún más preferentemente 1.500-80.000 g / mol y aún más preferentemente 2.000-60.000 g / mol, por ejemplo, 2500-5000 g / mol. El peso molecular promedio en peso (M_w) del homopolímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, 5.000-100.000 g / mol, aún más preferentemente 10.000-100.000 g/mol y aún más preferentemente 15.000-80.000 g/mol, por ejemplo, 17000-35000 g/mol.

El M_w / M_n del homopolímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 18, aún más preferentemente 4 a 15 y aún más preferentemente de 5 a 13.

- 30 La cantidad del homopolímero de etileno de inferior peso molecular presente en el polietileno de la presente invención es, preferentemente, 30 a 70 % en peso, más preferentemente de 35 a 65 % en peso, aún más preferentemente de 40 a 60 % en peso y aún más preferentemente de 45 a 55 % en peso, en el que el % en peso se basa en el peso del polietileno.

- 35 Preferentemente, el homopolímero de etileno de inferior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Primer polímero de superior peso molecular

- 40 El primer polímero de superior peso molecular presente en el polietileno de la presente invención es un homopolímero de etileno. Los copolímeros preferidos comprenden uno o más (por ejemplo uno) comonómeros de α -olefina. Los comonómeros α -olefina preferidos se seleccionan de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, es decir, preferentemente, el primer polímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

- 45 La cantidad de monómero de etileno presente en el primer polímero de superior peso molecular es, preferentemente, de 50 a 99,9 % en peso y, más preferentemente, de 50 a 99,5 % en peso. En algunos primeros polímeros de superior peso molecular, la cantidad de monómero de etileno presente es, preferentemente, de 75-99,0 % en peso, por ejemplo, de 85 a 97 % en peso basado en el peso del copolímero. En primeros polímeros de superior peso molecular más preferidos, la cantidad de monómero de etileno presente es, preferentemente, de 90 a 99,8 % en peso y, más preferentemente, de 98 a 99,7 % en peso basado en el peso del copolímero. El contenido total de comonómero del primer polímero de superior peso molecular es, preferentemente, de 0,1 a 9,5 % en peso, todavía más preferentemente de 0,2 a 4,5 % en peso y aún más preferentemente de 0,3 a 2,5 % en peso basado en el peso del copolímero. Preferentemente, el contenido de comonómero (basado en % en peso) del primer polímero de superior peso molecular es de más de 200 %, más preferentemente más de 400 % y aún más preferentemente más de 900 % más alta que el del copolímero de inferior peso molecular.

Preferentemente, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 880-960 kg/m³ y, más preferentemente, de 880-940 kg/m³. En algunas realizaciones, el primer copolímero de etileno de superior

peso molecular tiene una densidad de 890-930 kg/m³ y, más preferentemente, de 890-920 kg/m³. Más preferentemente, sin embargo, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 920-955 kg/m³ y, más preferentemente, de 930-950 kg/m³.

5 Preferentemente, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un MFR₂₁ de 0,1 a 10 g / 10 min, aún más preferentemente un MFR₂₁ de 0,2 a 5 g / 10 min y aún más preferentemente un MFR₂₁ de 0,3 a 4 g / 10 min.

El primero copolímero de etileno de superior peso molecular tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/ MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

10 El Mn del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, 10.000-150.000 g/mol, aún más preferentemente 20.000-125.000 g/mol y aún más preferentemente 30.000-100.000 g/mol.

15 El peso molecular promedio en peso (Mw) del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es mayor que el Mw del homopolímero de etileno de inferior peso molecular. Preferentemente, el Mw del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es de más de 100 %, más preferentemente más de 200 % y aún más preferentemente 400 % más alto que el Mw del homopolímero de etileno de inferior peso molecular. El peso molecular promedio en peso (Mw) del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, 100.000-1.000.000 g/mol, aún más preferentemente 150.000-800.000 g / mol y aún más preferentemente de 200.000-700.000 g / mol.

El Mw / Mn del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 25, más preferentemente 4 a 20 y aún más preferentemente de 5 a 18.

20 La cantidad del primer polímero de etileno de superior peso molecular presente en el polietileno de la presente invención es, preferentemente, en el intervalo de 30 a 70 % en peso, más preferentemente de 35 a 65 % en peso, aún más preferentemente de 40 a 60 % en peso y aún más preferentemente de 45 a 50 % en peso, en el que el % en peso se basa en el peso del polietileno.

25 Preferentemente, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Segundo polímero de superior peso molecular

30 El segundo polímero de superior peso molecular presente en el polietileno de la presente invención es un homopolímero de etileno. Los copolímeros preferidos comprenden uno o más (por ejemplo uno) comonómeros de α -olefina. Los comonómeros α -olefina preferidos se seleccionan de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, es decir, preferentemente, el segundo polímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

35 La cantidad de monómero de etileno presente en el segundo polímero de superior peso molecular es, preferentemente, de 50 a 99,5 % en peso, aún más preferentemente de 75 a 99,0 % en peso, por ejemplo, 85 a 97 % en peso basado en el peso del copolímero. El contenido total de comonómero del segundo polímero de superior peso molecular es, preferentemente, de 0,1-30 % en peso, todavía más preferentemente de 0,5-25 % en peso y aún más preferentemente de 1-20 % en peso, por ejemplo de 2-10 % en peso basado en el peso del copolímero.

40 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero en % en peso más alto que el primer copolímero de superior peso molecular. Preferentemente, el contenido de comonómero (basado en % en peso) del segundo copolímero de superior peso molecular es de más de 50 % más alto, más preferentemente más de 100 % más alto y aún más preferentemente más de 300 % más alto que el del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Dado que el polímero de etileno de inferior peso molecular es un homopolímero, esto proporciona un polietileno que tiene una composición multimodal, específicamente trimodal.

45 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 875 a 935 kg / m³. Algunos copolímeros de etileno de superior peso molecular preferidos tienen una densidad de 885-920 kg/m³ y, más preferentemente, de 890-915 kg/m³. No obstante, los copolímeros de etileno de superior peso molecular más preferidos tienen una densidad de 890-930 kg/m³ y, todavía más preferentemente, de 905-925 kg/m³.

50 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un MFR₂₁ de 0,001 a 40 g / 10 min, aún más preferentemente de 0,005 a 30 g / 10 min, aún más preferentemente de 0,006 a 20 g / 10 min, con especial preferencia de 0,007 a 10 g / 10 min, por ejemplo, de 0,0075 a 1 g / 10 min.

Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una FRR (MFR₂₁/MFR₅) de 4,4-20, más preferentemente de 6-18 y aún más preferentemente de 7-15.

El Mn del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, 20.000-500.000 g/mol,

aún más preferentemente 30.000-400.000 g/mol y aún más preferentemente 40.000-300.000 g/mol.

El peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es mayor que el M_w del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Aún más preferentemente, el M_w del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es 5 a 1.250 %, aún más preferentemente de 10 a 1000 % y aún más preferentemente 15 a 750 %, por ejemplo de 30 a 300 % mayor que el M_w del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. El peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular está preferentemente en el intervalo de 100.000-3.000.000 g/mol, aún más preferentemente 150.000-2.500.000 g/mol, aún más preferentemente 200.000-2.000.000 g/mol y especialmente preferentemente 500.000-1.500.000. Este polímero puede considerarse como un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto.

El M_w / M_n del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 30, más preferentemente 4 a 25 y aún más preferentemente de 5 a 23.

La cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular presente en el polietileno de la presente invención está en el intervalo de 0,5 a 9,5 % en peso. Preferentemente, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es mayor que 1,0 % en peso, por ejemplo, 1,2 % en peso o 1,5 % en peso. Preferentemente, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es menor de 9,5 % en peso, por ejemplo, 9,0 % en peso u 8,5 % en peso. En algunos polietilenos de la invención, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es, preferentemente, de 1,2 a 8,5 % en peso, más preferentemente 1,0 a 7,5 % en peso, todavía más preferentemente 1,5 a 6,0 % en peso y todavía más preferentemente de 3 a 6 % en peso, en el que % en peso se basa en el peso del polietileno.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se planteó la hipótesis de que la introducción de una cantidad relativamente alta de comonomero al copolímero de etileno que solo está presente en una cantidad pequeña significa que el comonomero se incorpora en las cadenas más largas presentes en el copolímero, así como en sus cadenas más cortas. Esto significa que el nivel de cadenas laterales presentes en el copolímero se incrementa y, correspondientemente, también se incrementa el entrelazamiento de las cadenas. Se cree que estos efectos contribuyen ambos a la mejora del rendimiento de CLG. Al mismo tiempo, sin embargo, debido a que solo una pequeña cantidad del polietileno se modifica de esta manera, hay pocos, si hay alguno, efectos perjudiciales sobre la PRG observada en general en la técnica anterior.

Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Procedimiento

El polietileno de la presente invención se prepara en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas. Cuando se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas, los reactores pueden estar en paralelo o en serie, pero se prefiere la disposición en serie. Si los componentes poliméricos se producen en una disposición paralela, los polvos se mezclan preferentemente y se extruyen para la homogeneización.

Sistemas catalizadores

El polietileno de la presente invención se puede preparar usando un catalizador de Ziegler-Natta, un sistema catalizador de un solo sitio o un híbrido de los catalizadores anteriores. Preferentemente, sin embargo, el polietileno se prepara usando uno o más sistemas de catalizador de Ziegler Natta. Preferentemente, el polietileno de la presente invención se prepara usando un sistema catalizador de Ziegler Natta, por ejemplo, en cada etapa de la polimerización de múltiples etapas.

El sistema catalizador de Ziegler Natta comprende, preferentemente, un componente de metal de transición y un activador. Preferentemente, el componente de metal de transición, cuando se añade a la reacción de polimerización, está contenido dentro de las partículas sólidas. Preferentemente, al menos parte del activador, denominado en ocasiones cocatalizador, se añade a la reacción de polimerización en forma de un líquido o solución.

Sistema catalizador de Ziegler Natta

Componente de metal de transición

El sitio activo del sistema catalizador es un metal de transición. Grupo 4 (por ejemplo, Ti, Zr, Hf) o 5 (por ejemplo, V, Nb, Ta) son los metales de transición preferentes, en particular los metales del Grupo 4, y en especial Ti. En los catalizadores de Ziegler Natta particularmente preferentes solo están presentes metales de transición del grupo 4 (por ejemplo, Ti).

Durante la preparación del sistema catalizador se prefiere utilizar metales de transición en forma de compuestos alcoxi o haluro, especialmente cloruros. Particularmente preferentemente Ti, en la etapa de su introducción en el procedimiento de preparación del sistema catalizador, se proporciona como $TiCl_4$.

El contenido de metal de transición en el catalizador sólido final basado en el peso del componente catalizador seco, sólido es, preferentemente, de 0,1 a 5 mmol / g.

Preferentemente, las partículas de catalizador sólido finales también comprenden un metal del grupo 2, preferentemente un compuesto de magnesio, aún más preferentemente un compuesto de Mg-Cl, por ejemplo, $MgCl_2$.

El compuesto de magnesio se puede introducir en la preparación del catalizador como el Mg-Cl (por ejemplo, el propio compuesto $MgCl_2$), pero se prefiere que sea *in situ* en el procedimiento de preparación del catalizador para asegurar un alto grado de dispersión, el contacto con el metal de transición y la porosidad. El experto en la materia sabe cómo llevar a cabo una reacción de este tipo *in situ*.

El contenido de Mg en el catalizador sólido final basado en el peso del componente catalizador seco, sólido es, preferentemente, de 1-25 % en peso.

Material de construcción de partículas

El material de construcción de las partículas presente en el sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler Natta puede ser un vehículo de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania, o puede ser compuestos de Mg o Ca, tales como cloruros, oxiclорuros, alquilos o alcóxidos o sales metálicas con aniones orgánicos. Preferentemente, sin embargo, el material es sílice o $MgCl_2$ con la opción de otros componentes. Aún más preferentemente, el material es $MgCl_2$. Esto es particularmente ventajoso en la polimerización para producir el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular.

Cuando está presente, el material de construcción de partículas comprende, preferentemente, 30-90 % en peso del catalizador final, seco, sólido. Si el material de construcción de partículas comprende compuestos de Mg-Cl, típicamente el material de construcción también funcionará como el compuesto de magnesio descrito anteriormente. Si el material de construcción de partículas es un óxido de metal, las partículas de óxido de metal típicamente definen el sistema catalizador de la morfología externa final y los otros componentes del sistema catalizador se sintetizarán en el interior de sus poros.

Activador y componentes adicionales

El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. A veces se denomina cocatalizador. Los activadores útiles son, entre otros, alquilos de aluminio y compuestos de alcoxi de aluminio. Los activadores especialmente preferidos son alquilos de aluminio, en particular, triálquilos de aluminio (por ejemplo, trimetil aluminio, trietil aluminio y tri-isobutil aluminio). El activador se usa, preferentemente, en exceso al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa un alquilo de aluminio como un activador, la relación molar del aluminio en el activador con el metal de transición en el componente de metal de transición es, preferentemente, de 1 a 500 mol / mol, preferentemente de 2 a 100 mol / mol, por ejemplo, de 5 a 50 mol / mol. El activador no es típicamente parte del catalizador sólido, catalizador de partículas, pero añadió al reactor de polimerización como un líquido.

El sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler Natta puede comprender adicionalmente coactivadores y/o modificadores. Por tanto, por ejemplo, dos o más compuestos de aluminio de alquilo como se ha descrito anteriormente se pueden usar y/o los componentes del sistema catalizador se pueden combinar con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio, etc., para modificar la actividad y/o selectividad del sistema catalizador como es conocido en la materia.

Preparación del sistema catalizador

El sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler Natta se puede preparar por procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo como se divulga en los documentos US6828267, US4081674 y US4792588.

Las partículas del sistema catalizador sólido pueden lavarse opcionalmente antes de su uso para eliminar el metal de transición no unido. En la partícula del sistema catalizador final añadido a la polimerización, solo cantidades muy pequeñas de metal de transición deben ser extraíbles en alcanos a 80 °C.

El tamaño promedio de partícula de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 1 a 250 micrómetros, más preferentemente de 4 a 100 micrómetros, aún más preferentemente de 6 a 30 micrómetros, por ejemplo, de 10 a 25 micrómetros. Las partículas son, preferentemente, esféricas.

El área de superficie de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 1 a 500 m^2/g , más preferentemente de 2 a 300 m^2/g . El volumen de poro de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 cm^3/g , preferentemente de 0,2 a 1,5 cm^3/g .

Sistema catalizador de sitio único

Catalizador general de sitio único

El sistema catalizador que comprende un catalizador de sitio único que puede utilizarse en el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, un sistema catalizador que contiene metaloceno. Tales sistemas catalizadores son bien conocidos en la técnica, por ejemplo por el documento WO98/02246.

5 El sistema catalizador puede estar soportado o no soportado, pero preferentemente está soportado. Los sistemas catalizadores soportados se pueden preparar por impregnación de los precursores de sitio activo en los mismos. Como alternativa, el sistema catalizador se puede sintetizar mediante la producción de partículas sólidas a partir de componentes de material de partida líquido directamente, sin una etapa de impregnación separada. Los sistemas catalizadores preferidos que comprenden un catalizador de sitio único comprenden un vehículo.

10 El sistema catalizador que comprende un catalizador de sitio único preferentemente comprende un vehículo, un activador y al menos un precursor del sitio activo de metal de transición (por ejemplo un metaloceno). El activador puede ser aluminóxano, borano o borato, pero preferentemente es aluminóxano. Preferentemente, el precursor de sitio activo es un metaloceno.

Morfología del catalizador y el vehículo

15 El sistema catalizador que comprende un catalizador de sitio único está preferentemente en forma de partículas. Preferentemente, el sistema catalizador se encuentra en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso de 1 a 250 micrómetros, preferentemente de 4 a 150 micrómetros. Preferentemente, el sistema catalizador está en forma de un polvo de flujo libre.

20 Los materiales de vehículo adecuados para su uso en el sistema catalizador que comprende un catalizador de sitio único son bien conocidos en la técnica. El material de vehículo es, preferentemente, un material inorgánico, por ejemplo, un óxido de silicio y/o de aluminio o $MgCl_2$. Preferentemente, el vehículo es un óxido de silicio y/o aluminio. Aún más preferentemente, el vehículo es sílice.

25 Preferentemente, las partículas de vehículo tienen un tamaño promedio de partícula de 1 a 500 micrómetros, preferentemente de 3 a 250 micrómetros, por ejemplo, de 10 a 150 micrómetros. Las partículas de tamaño apropiado pueden obtenerse por tamizado para eliminar las partículas de gran tamaño. El tamizado puede llevarse a cabo antes, durante o después de la preparación del sistema catalizador. Preferentemente, las partículas son esféricas. El área de superficie del vehículo está preferentemente en el intervalo de 5 a 1200 m^2/g , más preferentemente de 50 a 600 m^2/g . El volumen de poro del vehículo está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 cm^3/g , preferentemente 0,5-3,5 cm^3/g .

30 Preferentemente, el vehículo se deshidrata antes de su uso. Particularmente preferentemente el vehículo se calienta a 100 a 800 °C, más preferentemente de 150 a 700 °C, por ejemplo, a aproximadamente ° antes de su uso. Preferentemente la deshidratación se lleva a cabo durante 0,5-12 horas.

Los vehículos que son adecuados para la preparación de los sistemas catalíticos descritos en el presente documento están disponibles comercialmente, por ejemplo, en la firma Gracia y PQ Corporation.

Activador

35 Aluminóxano está presente preferentemente en el sistema catalizador como activador. El aluminóxano es, preferentemente, oligomérico. Aún más preferentemente, el aluminóxano es una molécula en forma de jaula (por ejemplo, multicíclica), por ejemplo con una fórmula aproximada $(Al_{1.4}R_{0.8}O)_n$ donde n es 10-60 y R es un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-20} . En aluminóxanos preferidos R es un grupo alquilo C_{1-8} , por ejemplo, metilo. Metilaluminóxano (MAO) es una mezcla de oligómeros con una distribución de pesos moleculares, preferentemente con un peso molecular promedio de 700 a 1.500. MAO es un aluminóxano preferido para uso en el sistema catalizador.

El aluminóxano puede estar modificado con un alquilo de aluminio o un compuesto de alcoxi de aluminio. Los compuestos de modificación preferidos son alquilo de aluminio, en particular, triálquilo de aluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio. Particularmente se prefiere el trimetil aluminio.

45 Los aluminóxanos, tales como MAO, que son adecuados para la preparación de los sistemas catalíticos descritos en el presente documento están disponibles comercialmente, por ejemplo, en la firma Albemarle y Chemtura.

También es posible generar el activador *in situ*, por ejemplo, por hidrólisis lenta de trimetilaluminio en el interior de los poros de un vehículo. Este procedimiento es bien conocido en la técnica.

50 Como alternativa, se pueden utilizar activadores basados en boro. Los activadores a base de boro preferidos son aquellos en los que el boro está unido a al menos 3 anillos de fenilo fluorados como se describe en el documento EP520732.

Como alternativa, como vehículo se puede usar una superficie sólida activadora, como se describe en el documento US 7312283. Estos son partículas de óxidos inorgánicos sólidas de alta porosidad que exhiben comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Bronsted y que han sido tratados con un componente aceptor de electrones,

típicamente un anión, y que luego se han calcinado.

Precursor de sitio activo de metal de transición

En general, el metal de los precursores de metales de transición son complejos de 16 electrones, aunque a veces pueden comprender menos electrones, por ejemplo, complejos de Ti, Zr o Hf.

- 5 El precursor de metal de transición del sitio activo es preferentemente un metalloceno.

El metalloceno comprende, preferentemente, un metal coordinado por uno o más ligandos de unión η . El metal es preferentemente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando de unión η es, preferentemente, un ligando η^5 -cíclico, es decir, un grupo ciclopentadienilo homo o heterocíclico opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes. Dos de los ligandos η -unión pueden presentar puentes.

- 10 La preparación de los metallocenos se puede llevar a cabo de acuerdo con, o análogamente a, los procedimientos conocidos de la bibliografía y está dentro de las habilidades de un químico de polímeros.

Otros tipos de compuestos precursores de sitio único se describen en:

- 15 G.J.P. Britovsek y col.: The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 38 (1999), p. 428.
H. Makio y col.: FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 344 (2002), p. 477.
Precusores de sitio activo de tipo Dupont-Brookhart según se desvelan en el documento US5880241.

Preparación del sistema catalizador

- 20 La preparación de sistemas de catalizadores de sitio único se puede llevar a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los procedimientos de soportar catalizadores de sitio único a través de un vehículo preformado y aluminosilicatos se dan en los documentos EP279863, WO93/23439, EP 793678, WO96/00245, WO 97/29134. Los procedimientos alternativos de soporte de catalizadores de sitio único a través de vehículos preformados y activadores de boro se dan en los documentos WO91/09882 y WO 97/31038. Los procedimientos para obtener sistemas catalíticos de partículas sin emplear vehículos preformados se dan en los documentos EP 810344 y EP 792297.

El uso de catalizador de Ziegler Natta se prefiere sobre el catalizador de sitio único, porque con los catalizadores de Ziegler Natta por lo general es más fácil lograr la combinación de peso molecular muy alto y la incorporación de comonomero relativamente alta objetivo en una de las etapas de polimerización.

Procedimientos de polimerización de varias etapas

- 30 El polietileno de la presente invención se prepara en un procedimiento de polimerización de varias etapas, en el que la polimerización se lleva a cabo en al menos tres etapas. Preferentemente, el polietileno se prepara en tres etapas o pasos, aún más preferentemente en tres reactores diferentes. Preferentemente, el procedimiento es semicontinuo o continuo.

- 35 El polietileno de la presente invención se puede preparar mediante, por ejemplo, reacciones de polimerización en suspensión, gas y/o soluciones. La polimerización en fase gaseosa y la polimerización en fase de suspensión se denominan colectivamente polimerización de forma de partículas. Preferentemente, el procedimiento de la presente invención comprende polimerización de forma de partículas. Aún más preferentemente el polietileno de la presente invención se prepara por reacciones de polimerización en suspensión. La polimerización se lleva a cabo preferentemente en reactores de bucle de circulación o de tanque agitado convencionales, preferentemente en reactores de tanque agitado. El diluyente es, preferentemente, un hidrocarburo de 3 - 10 átomos de carbono. Preferentemente, es n-hexano o isobutano. Lo más preferentemente, es n-hexano.

- 40 Cuando está presente, el comonomero es preferentemente una alfa-olefina de 3 - 10 átomos de carbono. Preferentemente, es propileno, n-buteno, n-penteno, 4-metil-penteno-1, n-hexeno o n-octeno. Si el diluyente es n-hexano, preferentemente el comonomero es propileno, n-buteno, n-penteno o 4-metil-penteno-1. Más preferentemente, el comonomero es n-buteno o n-penteno y lo más preferentemente es n-buteno. Si el diluyente es isobutano, preferentemente el comonomero es n-buteno, n-penteno, 4-metil-penteno-1, hexeno o 1-octeno. Más preferentemente, el comonomero es n-buteno, n-penteno, n-hexeno o n-octeno, y más preferentemente es n-hexeno.

Condiciones generales de la polimerización en suspensión

- 50 Las condiciones para llevar a cabo polimerizaciones en suspensión están bien establecidas en la técnica. La temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C, por ejemplo, 50 a 100 °C. La presión de reacción preferentemente estará en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, por ejemplo, 100 a 700 MPa o de 20 a 500 MPa. El tiempo total de residencia en los reactores está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, por

ejemplo de 1 a 4 horas. El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100 °C. Los diluyentes preferidos incluyen n-hexano, isobutano y propano, especialmente n-hexano.

- 5 El hidrógeno también se alimenta preferentemente en al menos uno, y más preferentemente al menos dos, de los reactores para funcionar como un regulador del peso molecular. Cuando se utiliza, la proporción de presiones parciales en los reactores entre hidrógeno y etileno es 0,001 - 5.

Preferentemente, las reacciones de polimerización se llevan a cabo como un procedimiento continuo o semicontinuo. Por lo tanto, los monómeros, el diluyente y el hidrógeno se alimentan preferentemente de forma continua o semicontinua en el reactor. Además, suspensión de cualquier reactor anterior puede alimentarse de forma continua o semicontinua. Preferentemente, el sistema catalizador, cuando se requiere una alimentación directa, también se alimenta de forma continua o semicontinua en el reactor. Aún más preferentemente la suspensión de polímero se retira del reactor de forma continua o semicontinua. Por semicontinua se quiere decir que la adición y/o extracción se controla de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo, entre 20 segundos a 2 minutos, durante al menos el 75 % (por ejemplo el 100 %) de la duración de la polimerización.

Preferentemente, la concentración de polímero presente en el reactor durante la polimerización está en el intervalo de 15 a 55 % en peso basado en, por ejemplo, la suspensión total, más preferentemente del 25 a 50 % en peso basado en el total de, por ejemplo, estiércol líquido. Tal concentración se puede mantener mediante el control de la velocidad de adición de monómero, la velocidad de adición del diluyente (si está presente) y el sistema catalizador y, en cierta medida, la velocidad de eliminación de polímero, por ejemplo, la suspensión de polímero del, por ejemplo, reactor de suspensión.

Condiciones de la polimerización en fase gaseosa

Las condiciones para llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa están bien establecidas en la técnica. Cada sistema de reactor comprende típicamente un reactor y un sistema de refrigeración y reciclaje de gas, en el que el sistema de refrigeración y reciclaje condensa opcionalmente parte del gas. La temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 50 a 125 °C, por ejemplo, 70 a 120 °C. La presión de reacción está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, por ejemplo, 1 a 3 MPa. El tiempo total de residencia en los reactores está preferentemente en el intervalo de 2 a 9 horas, por ejemplo 3 a 7 horas. Los gases inertes tales como el nitrógeno y los alcanos bajo punto de ebullición, por ejemplo, isopentano, están preferentemente presentes.

- 30 El hidrógeno también se alimenta preferentemente en al menos dos de los sistemas de reactor para funcionar como un regulador del peso molecular. Cuando se utiliza, la proporción de presiones parciales en los reactores entre hidrógeno y etileno es preferentemente de 0,001 a 5.

Preferentemente, las reacciones de polimerización se llevan a cabo como un procedimiento continuo o semicontinuo. Por lo tanto, los monómeros, hidrógeno, nitrógeno y los hidrocarburos volátiles se alimentan preferentemente de forma continua o semicontinua en el sistema reactor. Asimismo, el polvo de polímero de cualquier reactor anterior se alimenta preferentemente de manera continua o semicontinua. Preferentemente, el sistema catalizador, cuando se requiere una alimentación directa, también se alimenta de forma continua o semicontinua en el reactor. Aún más preferentemente, el polímero se retira del reactor de forma continua o semicontinua. Por semicontinua se quiere decir que la adición y/o extracción se controla de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo, entre 20 segundos a 5 minutos, por lo menos durante el 75 % (por ejemplo el 100 %) de la duración de la polimerización.

Las partículas de los procedimientos pueden ser de naturaleza híbrida, comprendiendo dos reactores de fase de suspensión y de gas.

45 Procedimiento de polimerización en solución

En este tipo de procedimiento, el polímero está en solución, preferentemente en un hidrocarburo de C₆₋₁₀ saturado líquido, en los reactores. La temperatura está preferentemente en el intervalo de 90 - 320 °C. Preferentemente, la temperatura aumenta para cada etapa de polimerización. La presión de reacción está preferentemente en el intervalo de 2 a 20 MPa. Preferentemente, la presión de reacción disminuye para cada etapa. El tiempo total de residencia en los reactores es, preferentemente, de 3 minutos a 1,5 horas. El disolvente se elimina preferentemente a partir del polímero por desvolatilización de la masa fundida de polímero.

Primer procedimiento preferido

Un procedimiento preferido comprende las etapas secuenciales de (a) - (c):

- 55 (a) polimerizar etileno en un primer reactor para producir un homopolímero de etileno de inferior peso molecular (BPM);

- (b) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un segundo reactor para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular (APM1); y
 (c) polimerizar el comonómero de etileno y de una α -olefina en un tercer reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular (APM2).

5 En un primer procedimiento preferido de la invención, el polietileno multimodal se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en secuencia desde un peso molecular menor a un peso molecular mayor, es decir, el peso molecular de los componentes aumenta según el orden BPM <APM1 <APM2. En un procedimiento preferido adicional, el polietileno multimodal se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en secuencia desde el contenido de comonómero menor al contenido de comonómero mayor, es decir, el contenido de comonómero de los componentes aumenta en el orden BPM <APM1 <APM2. En este último caso, el polímero de BPM generalmente también es el polímero de peso molecular más bajo, pero cualquiera de APM1 o APM2 puede ser el polímero de peso molecular más alto. Preferentemente, el APM2 tiene el contenido de comonómero más alto y el peso molecular más alto.

15 En un procedimiento preferido, durante dicha polimerización para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular, al menos algunos de dicho homopolímero de etileno de inferior peso molecular está presente en dicho segundo reactor. En un procedimiento preferido adicional sólo una parte del homopolímero de etileno de inferior peso molecular está presente en el segundo reactor. Preferentemente, la otra porción de homopolímero de etileno de inferior peso molecular se transfiere directamente a la polimerización del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular en el tercer reactor. En un procedimiento particularmente
 20 preferido, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, dicho homopolímero de etileno de inferior peso molecular y dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular están presentes en dicho tercer reactor.

25 En este procedimiento preferido, esencialmente todo el catalizador utilizado en los reactores se alimenta preferentemente al primer reactor (BPM). El primer reactor se alimenta también preferentemente con etileno e hidrógeno. El diluyente o disolvente también se alimenta preferentemente si el primer reactor es un reactor de fase en suspensión o solución, respectivamente. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el primer reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 270 °C, más preferentemente de 60 a 120 °C, aún más preferentemente de 50 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,1 a 22 MPa, preferentemente de 0,1 a 6 MPa, más preferentemente de 0,1 a 20 MPa, todavía más preferentemente de 0,5 a 1,5 MPa

Presión parcial de etileno: 0,1-20 MPa, preferentemente 0,1-1,5 MPa, más preferentemente 0,1-1 MPa, aún más preferentemente 0,2-1 1-10

Tiempo de residencia: De 1 minuto a 6 horas, preferentemente de 0,5 a 4 horas, más preferentemente 1-2 horas

Diluyente / disolvente: O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C₄₋₁₀ saturado, preferentemente hexano o isobutano como diluyente

Relación de presión parcial de H₂: etileno: 5: 1 a 0,5: 1, preferentemente DE 3: 1 a 1: 1

30 La polimerización en el primer reactor produce preferentemente 30 - 70 % en peso del polietileno total, más preferentemente 35-65 % en peso, aún más preferentemente 40-60 % en peso y lo más preferentemente 45-55 % en peso.

El flujo de salida del primer reactor (BPM) se dirige preferentemente al segundo reactor. Preferentemente, el 100 % del flujo va al segundo reactor. Los componentes más volátiles se separan preferentemente de la corriente de salida del primer reactor de tal manera que más del 80 % del hidrógeno, más preferentemente al menos el 90 % del hidrógeno, se elimina antes de que el flujo entre en el segundo reactor.

35 El segundo reactor es alimentado con etileno, comonómero y opcionalmente hidrógeno. Opcionalmente se añaden diluyente o disolvente adicionalmente preferentemente si el segundo reactor es un reactor de fase en suspensión o solución, respectivamente. La presión es preferentemente menor en el segundo reactor que en el primer reactor. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 290 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, más preferentemente de 60 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,1-20 MPa, preferentemente de 0,1-6 MPa, más preferentemente de 0,1-1,5 MPa, todavía más preferentemente de 0,2-1,5 MPa, todavía más preferentemente de 0,2-1 MPa

(continuación)

Presión parcial de etileno:	De 0,02-20 MPa, preferentemente de 0,05-1,5 MPa, más preferentemente de 0,05-0,6 MPa, por ejemplo, de 0,07-0,6 MPa
Tiempo de residencia:	De 1 minuto a 4 horas, preferentemente de 0,5 a 4 horas, más preferentemente de 0,5 a 3 horas, aún más preferentemente 1-2 horas
Diluyente / disolvente:	O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C ₄₋₁₀ saturado, preferentemente hexano o isobutano como diluyentes.
Relación de presión parcial de H ₂ :etileno:	De 0,01: 1 a 0,5: 1, preferentemente de 0,02:1 a 0,2:1
Relación entre la presión parcial de comonomero:	Etileno en el reactor: de 0,0001:1 a 0,01:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,005:1

Preferentemente, el comonomero es 1-buteno.

En el segundo reactor, se elabora preferentemente del 30 al 70 % en peso del polietileno total, más preferentemente del 35-65 % en peso, aún más preferentemente del 40-60 % en peso y lo más preferentemente 40-50 % en peso.

- 5 Esencialmente todo el flujo de salida de segundo reactor se alimenta preferentemente al tercer reactor. Preferentemente, se retira el hidrógeno. El tercer reactor se alimenta con etileno y comonomero. El diluyente o disolvente se alimenta adicionalmente preferentemente si el tercer reactor es un reactor de fase en suspensión o solución, respectivamente. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el tercer reactor son las siguientes:

Temperatura:	De 50 a 320 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, aún más preferentemente de 60 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C
Presión:	De 0,05-22 MPa, más preferentemente de 0,1-6 MPa, todavía más preferentemente de 0,1-1 MPa, preferentemente de 0,15-0,7 MPa
Presión parcial de etileno:	De 0,02-20 MPa, más preferentemente de 0,025 a 1 MPa, aún más preferentemente 0,03-0,4 MPa
Tiempo de residencia:	De 0,2 minutos a 2 horas, preferentemente de 2 minutos a 1 hora, más preferentemente de 5 a 30 minutos
Diluyente / disolvente:	O bien ausente (fase gas) o alcano C ₄₋₁₀ saturado, preferentemente hexano o isobutano como diluyente
relación de presión parcial de H ₂ :	Etileno: de 0,000:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,000:1 a 0,01:1
Relación entre la presión parcial de comonomero:	Etileno en el reactor: de 0,001:1 a 0,2: 1, preferentemente de 0,003:1 a 0,03:1

- 10 Preferentemente, el comonomero es 1-buteno.

La relación molar entre el comonomero y el etileno en el tercer reactor es, preferentemente, 1,5-20 veces, más preferentemente 2-15 veces, y aún más preferentemente 3-10 veces mayor que la relación molar entre el comonomero y el etileno en el segundo reactor.

- 15 En el tercer reactor, preferentemente se elabora 0,5-9,5 % en peso del polietileno total. Preferentemente, al menos 1,0 % en peso, por ejemplo, 10,2 % en peso o 1,5 % en peso del polietileno total se elaboraron en el tercer reactor. Preferentemente, menos de 9,5 % en peso, por ejemplo, 9,0 % en peso o 8,5 % en peso del total de polietileno se elaboran en el tercer reactor. Particularmente preferentemente se elaboraron 1,2 a 8,5 % en peso, más preferentemente 1,0 a 7,5 % en peso, aún más preferentemente 1,5-6 % en peso y lo más preferentemente 3-6 % en peso del polietileno total se hicieron.

- 20 Después de la polimerización en el tercer reactor, el polietileno se obtiene preferentemente por centrifugación o evaporación.

Las características preferidas de los polímeros, es decir, el primer homopolímero de etileno de inferior peso molecular y el primero y segundo copolímeros de etileno de superior peso molecular, preparados de este procedimiento son como se ha descrito anteriormente.

Opcionalmente, la polimerización del segundo y tercer reactor puede llevarse a cabo como polimerización en diferentes zonas con diferentes condiciones de polimerización dentro de una sola carcasa del reactor. Sin embargo, esto no es preferente.

Segundo procedimiento preferido

- 5 En un segundo procedimiento preferido de la invención, el polietileno se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de homopolímero de etileno de inferior peso molecular, segundo copolímero de etileno de superior peso molecular y luego primer copolímero de etileno de superior peso molecular.

Este procedimiento preferido comprende las etapas secuenciales de (a) - (c):

- 10 (a) polimerizar etileno en un primer reactor para producir un homopolímero de etileno de inferior peso molecular (BPM);
 (b) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un segundo reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular (APM2); y
 15 (c) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un tercer reactor para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular (APM1).

- En el segundo procedimiento preferido de la invención, el polietileno multimodal se prepara preferentemente mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de peso molecular más bajo, peso molecular más alto y después segundo peso molecular más alto, es decir, el peso molecular de los componentes aumenta en el orden BPM < APM1 < APM2. En un segundo procedimiento preferido, el polietileno multimodal se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia contenido de comonómero más bajo, contenido de comonómero más alto y, después, el segundo contenido de comonómero más alto, es decir, el contenido de comonómero de los componentes aumenta en el orden BPM < APM1 < APM2. En este último caso, el polímero BPM generalmente también será el polímero de peso molecular más bajo, pero cualquiera de APM1 o APM2 puede ser el polímero de peso molecular más alto. Preferentemente, el APM2 tiene el contenido de comonómero más alto y el peso molecular más alto.

Este procedimiento preferido se muestra en la Figura 1, que se discute con más detalle a continuación.

- En un procedimiento preferido, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, al menos algunos de dicho homopolímero de etileno de inferior peso molecular están presentes en el segundo reactor. En un procedimiento preferido adicional solo una parte del homopolímero de etileno de inferior peso molecular está presente en el segundo reactor. Preferentemente, la otra porción de homopolímero de etileno de inferior peso molecular se transfiere directamente a la polimerización del primer copolímero de etileno de superior peso molecular en el tercer reactor. En un procedimiento preferido adicional, durante dicha polimerización para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular, dicho homopolímero de etileno de inferior peso molecular y dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular están presentes en el tercer reactor.

- En este procedimiento preferido, esencialmente todo el catalizador utilizado en los reactores se alimenta preferentemente en el primer reactor. Al primer reactor se alimenta también preferentemente etileno e hidrógeno. También se alimenta el diluyente o disolvente, preferentemente si el primer reactor es un reactor en suspensión o disolvente, respectivamente. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el primer reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 270 °C, más preferentemente de 50 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,1 a 22 MPa, preferentemente de 0,1 a 0,7 MPa, más preferentemente de 0,1 a 2 MPa, todavía más preferentemente de 0,2 a 5 MPa, todavía más preferentemente de 0,3 a 2 MPa, por ejemplo, 0,5-1,5 MPa

Presión parcial de etileno: De 0,02-20 MPa, más preferentemente de 0,05-1,5 MPa, todavía más preferentemente de 0,1 -1 MPa, por ejemplo, 0,2-1 MPa

Tiempo de residencia: De 1 minuto a 6 horas, preferentemente de 0,5 a 4 horas, más preferentemente 1-2 horas

Diluyente / Disolvente: O bien está ausente (por fase gaseosa) o alcano C₄₋₁₀ saturado, preferentemente hexano o isobutano como diluyentes, y aún más preferentemente hexano como diluyente

Relación de presión parcial de H₂: etileno: de 5:1 a 0,5:1, preferentemente de 3:1 a 1:1

La polimerización en el primer reactor produce preferentemente 30 - 70 % en peso del polietileno total, más

preferentemente 35 - 65 % en peso, aún más preferentemente 40 a 60 % en peso y lo más preferentemente 45 - 55 % en peso.

- 5 El flujo de salida del primer reactor (después de la eliminación de hidrógeno) puede transferirse todo al segundo reactor. Más preferentemente, sin embargo, se divide entre ir directamente al tercer reactor y pasando a través del segundo reactor. Preferentemente, de 5 - 100 % del flujo pasa a través del segundo reactor, más preferentemente del 10 al 70 %, más preferentemente del 15 al 50 %, por ejemplo 20 - 40 %. Opcionalmente, los compuestos no deseados se eliminan del flujo. Los componentes más volátiles se separan preferentemente de la corriente de salida del primer reactor, por ejemplo, de tal modo que más de 96 % del hidrógeno se elimina antes de que el flujo entre en el segundo reactor y se elimina más de 80 % del hidrógeno antes de que el flujo entre en el tercer reactor directamente. El flujo que entra en el segundo reactor y el flujo que entra en el tercer reactor directamente, por tanto, comprende principalmente polietileno y diluyente. Preferentemente sustancialmente todo (por ejemplo, todos) el hidrógeno se elimina antes de que el flujo se divida. La división opcional se puede conseguir usando control por medio de mediciones del flujo de masa de, por ejemplo, la suspensión, y/o usando alimentadores volumétricos o cambio del flujo entre el segundo y el tercer reactor en secuencias cortas.
- 10
- 15 En el segundo reactor se alimenta con etileno y comonómero. Una fracción significativa de la alimentación de comonómero es preferentemente corriente de reciclaje no purificada a partir del tercer reactor. El diluyente o disolvente se alimenta preferentemente si el segundo reactor es en fase de suspensión o en fase de solución, respectivamente. Opcionalmente también se alimenta el reactor con hidrógeno. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 290 °C, preferentemente de 55 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,05-22 MPa, preferentemente de 0,075-7 MPa, más preferentemente de 0,1-5 MPa, todavía más preferentemente de 0,1-1,6 MPa, por ejemplo, de 0,5-1,1 MPa

Presión parcial de etileno: De 0,02-20 MPa, preferentemente de 0,03-1 MPa, más preferentemente 0,03-0,4 MPa

relación de presión parcial de H_2 :etileno: De 0,000:1 a 0,05: 1, preferentemente de 0,000:1 a 0,01:1

Tiempo de residencia: De 0,2 minutos a 1 hora, preferentemente de 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 2 a 20 minutos

Diluyente: O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C_{4-10} saturado, más preferentemente hexano o isobutano como diluyentes, y aún más preferentemente hexano como diluyente

Relación entre la presión parcial de comonómero: etileno en el reactor: De 0,001:1 a 0,2:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,03:1

- 20 Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno y más preferentemente de 1-buteno.

En el segundo reactor, preferentemente se elabora 0,5 - 9,5 % en peso del polímero total. Preferentemente, al menos 1,0 % en peso, por ejemplo, 10,2 % en peso o 1,5 % en peso del polietileno total se elaboran en el segundo reactor. Preferentemente, menos de 9,5 % en peso, por ejemplo, 9,0 % en peso o 8,5 % en peso del polietileno total se elaboran en el segundo reactor. Particularmente preferentemente se elaboraron de 1,2 a 8,5 % en peso, más preferentemente de 1,0 a 7,5 % en peso, aún más preferentemente 1,5-6 % en peso y lo más preferentemente 3-6 % en peso del polietileno total.

- 25
- 30 Esencialmente todo el flujo de salida del polímero del segundo reactor se alimenta preferentemente en el tercer reactor. Este flujo comprende principalmente el polietileno y el diluyente. Opcionalmente, los volátiles se eliminan parcialmente del flujo antes de que entre en el tercer reactor, por ejemplo, el comonómero volátil (por ejemplo, 1-buteno) puede retirarse del flujo. Cualquier flujo de polímero del primer reactor que no entra en el segundo reactor también se alimenta preferentemente en el tercer reactor.

- 35 El tercer reactor se alimenta con etileno, comonómero e hidrógeno. Preferentemente, se alimenta con diluyente o disolvente si el tercer reactor es en fase de suspensión o en fase de solución, respectivamente. Preferentemente, la cantidad principal de la alimentación de comonómero viene con el polímero del segundo reactor. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el tercer reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 320 °C, preferentemente de 50 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C y aún más preferentemente de 70 a 90 °C

(continuación)

Presión: De 0,1 a 22 MPa, preferentemente de 0,1 a 7 MPa, más preferentemente de 0,1-5 MPa, todavía más preferentemente de 0,1-1,5 MPa, y aún más preferentemente de 0,2-1 MPa

Presión parcial de etileno: De 0,04 a 20 MPa, más preferentemente de 0,05-1,5 MPa, todavía más preferentemente 0,05-0,6 MPa

Tiempo de residencia: 1 minutos a 4 horas, preferentemente 0,5 a 4 horas, más preferentemente 1-2 horas

Diluyente: O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C₄₋₁₀ saturada, más preferentemente hexano o isobutano como diluyentes, aún más preferentemente hexano como diluyente

relación de presión parcial de H₂:etileno: De 0,01:1 a 0,5:1, preferentemente de 0,02:1 a 0,2:1

Relación entre la presión parcial de comonomero: Etileno en el reactor: de 0,0001:1 a 0,01:1, preferentemente de 0,0003:1 a 0,005:1

Preferentemente, el comonomero es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno y aún más preferentemente 1-buteno.

5 La relación molar de comonomero / etileno es preferentemente 5 a 90 % de los del segundo reactor, más preferentemente 10 - 40 % de los del segundo reactor. La presión es preferentemente menor en el tercer reactor que en el segundo reactor.

En el tercer reactor, se elaboran preferentemente 30 -70 % en peso del polímero total, más preferentemente 35 - 65 % en peso, aún más preferentemente 40 - 60 % en peso y lo más preferentemente 40 - 50 % en peso.

Opcionalmente una porción o parte del flujo de salida del tercer reactor se recicla al segundo reactor.

10 Después de la polimerización en el tercer reactor, el polietileno se obtiene preferentemente por centrifugación o evaporación.

Las características preferidas de los polímeros, es decir, el primer homopolímero de etileno de inferior peso molecular en peso y el primero y el segundo copolímeros de etileno de superior peso molecular preparados en este procedimiento son como se ha descrito anteriormente.

15 Esta polimerización es generalmente aplicable a la preparación de polietileno multimodal, por ejemplo trimodal. Por lo tanto, también se describe en el presente documento un procedimiento para la preparación de un polietileno que comprende:

- (i) 20-70 % en peso de un polímero de etileno de inferior peso molecular;
- (ii) 20- 70 % en peso de un primer polímero de etileno de superior peso molecular; y
- 20 (iii) 0,5 a 30 % en peso de un segundo polímero de etileno de superior peso molecular,

en el que dicho procedimiento comprende las etapas secuenciales de (a) - (c):

- (a) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonomero de α -olefina en un primer reactor para producir un polímero de etileno de inferior peso molecular (BPM);
- 25 (b) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonomero de α -olefina en un segundo reactor para producir un segundo polímero de etileno de superior peso molecular (APM2); y
- (c) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonomero de α -olefina en un tercer reactor para producir un primer polímero de etileno de superior peso molecular (APM1).

Preferentemente, el polietileno es multimodal. Preferentemente, el polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular. Preferentemente, el polietileno tiene una composición multimodal.

30 En este procedimiento, el polietileno se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de polímero de etileno de inferior peso molecular, segundo copolímero de etileno de superior peso molecular y, después, primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Preferentemente, el polietileno (por ejemplo multimodal) se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de inferior peso molecular, superior peso molecular y después el segundo peso molecular más alto, es decir, el peso molecular de los componentes aumenta en el orden BPM <APM1 <APM2. En un segundo procedimiento preferido adicional, el polietileno (por ejemplo, multimodal) se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de contenido de comonomero más bajo, contenido de comonomero más alto y después el segundo contenido de comonomero más alto, es decir, el contenido de comonomero de los componentes

aumenta en el orden $BPM < APM1 < APM2$. En este último caso, el polímero BPM generalmente también será el polímero de peso molecular más bajo, pero cualquiera de APM1 o APM2 puede ser el polímero de peso molecular más alto. Preferentemente, APM2 tiene el contenido de comonomero más alto y el peso molecular más alto.

En un procedimiento preferido, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, al menos algunos de dicho polímero de etileno de inferior peso molecular están presentes en dicho segundo reactor. En un procedimiento preferido adicional solo una parte del copolímero de etileno de inferior peso molecular está presente en el segundo reactor. Preferentemente, la otra porción del polímero de etileno de inferior peso molecular se transfiere directamente a la polimerización del primer copolímero de etileno de superior peso molecular en el tercer reactor. En un procedimiento preferido, durante dicha polimerización para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular, dicho polímero de etileno de inferior peso molecular y dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular están presentes en dicho tercer reactor. Por lo tanto, cualquier polímero de etileno de inferior peso molecular que no está presente en dicho segundo reactor preferentemente pasa directamente al tercer reactor.

Opcionalmente, la polimerización del segundo y tercer reactor puede llevarse a cabo como polimerización en diferentes zonas con diferentes condiciones de polimerización dentro de una sola carcasa del reactor. Sin embargo, esto no es preferente.

Después de la polimerización en el tercer reactor, el polietileno se obtiene preferentemente por centrifugación o evaporación.

En tales procedimientos, el polímero de etileno de inferior peso molecular es preferentemente un homopolímero de etileno. Preferentemente, el primer polímero de etileno de superior peso molecular es un copolímero de etileno. Preferentemente, el segundo polímero de etileno de superior peso molecular es un copolímero de etileno. Preferentemente, la cantidad de dicho segundo polímero de etileno de superior peso molecular es de 0,5 a 30 % en peso, más preferentemente de 1 a 15 % en peso, aún más preferentemente de 1,5 a 9,5 % en peso y aún más preferentemente 1,2 a 8,5 % en peso, por ejemplo, 1,5-6 % en peso.

En tales procedimientos, preferentemente el segundo polímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonomero en % en peso más alto que el primer polímero de etileno de superior peso molecular. Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonomero de 1 a 20 % en peso. Preferentemente, el segundo copolímero de superior peso molecular comprende uno o más comonomeros de α -olefina, en particular seleccionados preferentemente de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Particularmente preferentemente, el segundo copolímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

En tales procedimientos, preferentemente el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonomero de 0,3 a 2,5 % en peso. Preferentemente, el primer copolímero de superior peso molecular comprende uno o más comonomeros de α -olefina, por ejemplo seleccionado de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Particularmente preferentemente, el primer copolímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

En tal procedimiento, preferentemente el segundo copolímero de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso de dicho primer copolímero de superior peso molecular. Preferentemente, el segundo copolímero de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 2.000.000 g / mol. Preferentemente, el primer copolímero de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 700.000 g / mol.

En tales procedimientos, preferentemente el primer copolímero de superior peso molecular está presente en una cantidad de 40-60 % en peso. Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular es un homopolímero de etileno. Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene un MFR_2 de 50-4000 g / 10 min.

En tales procedimientos, preferentemente el polietileno tiene una densidad de 945 a 962 kg / m³ y/o un MFR_5 de 0,15-0,6 g / 10 min.

En tales procedimientos, preferentemente cada polimerización es con un catalizador de Ziegler Natta.

Otras características preferidas de cada componente de polímero y el polietileno son como se ha descrito anteriormente. Adicionalmente, las condiciones preferidas para llevar a cabo cada etapa de polimerización son como se ha descrito anteriormente en relación con el segundo procedimiento preferido.

El procedimiento preferido de la invención se muestra esquemáticamente en la Figura 1. La Figura 1 muestra cómo se divide el flujo del primer reactor (polímero BPM) entre el segundo reactor (polímero APM2) y el tercer reactor (polímero APM1). La figura 1 también muestra cómo este procedimiento permite ventajosamente reciclar el diluyente y/o el comonomero. Las líneas discontinuas en la Figura 1 ilustran el reciclaje del comonomero separado del producto de polietileno en cada uno de los reactores. Las líneas continuas finas en la Figura 1 ilustran el reciclaje del

diluyente, ya sea en forma purificada o no purificada. Tal como se usa en el presente documento, diluyente no purificado se refiere al diluyente en el que la cera (fracción de PE soluble en hexano) no se ha eliminado y el comonomero no se ha eliminado completamente. En contraste, el hidrógeno puede retirarse opcionalmente y preferentemente, por ejemplo, antes de reciclarlo en el tercer reactor. De manera correspondiente, por diluyente purificado se entiende el diluyente que está esencialmente libre de cera y comonomero.

En procedimientos preferidos, el diluyente purificado comprende 30-100 % del diluyente total reciclado. Preferentemente, el primer reactor (polímero BPM) se alimenta con diluyente purificado. Preferentemente, el segundo reactor (polímero APM2) se alimenta con diluyente no purificado y/o purificado. Preferentemente, el tercer reactor (polímero APM1) se alimenta con diluyente no purificado y/o purificado. Además, una cantidad (por ejemplo, de 0,1 a 4 % v) de diluyente fresco se añade preferentemente al sistema de reactor, por ejemplo, para reemplazar las pérdidas de diluyente.

En un procedimiento adicional preferido, el primer reactor (polímero BPM), el segundo (polímero APM2) y el tercero (polímero APM1) se alimentan con comonomero fresco y/o comonomero reciclado. Preferentemente, el comonomero no se alimenta en el primer reactor (polímero BPM). Preferentemente, más de 40 % en peso, aún más preferentemente más de 60 % en peso (por ejemplo, 40 a 80 % en peso) de la alimentación total de comonomero al tercer reactor (APM1) viene con el diluyente y el polímero de flujo desde el segundo reactor (APM2).

Las ventajas del procedimiento que se muestran en la figura 1 durante un procedimiento convencional en el que los polímeros de peso molecular y contenido de comonomero crecientes se realizan en secuencia incluyen:

- El caudal de masa total del comonomero desde la separación se reduce, ya que la concentración de comonomero es típicamente más baja en el reactor del polímero APM1 que en el reactor del polímero APM2. Esto hace que la separación del comonomero del diluyente y de la cera de polietileno sea más fácil, así como hace que el manejo del comonomero sea más fácil y más barato en los volúmenes más bajos. Además, es ventajoso en los casos en los que algunos de los comonomeros se somete a reacciones químicas no deseadas en el sistema de reciclaje. Durante la transición del producto a un grado que necesite menos comonomero, el volumen necesario para el almacenamiento del comonomero superfluo será menor.
- El volumen del reactor del polímero APM2 puede ser mucho menor, tanto porque la concentración de catalizador es mucho más alta allí, y puesto que la presión normalmente sería mayor que al principio del procedimiento. También, en el reactor del polímero APM2 es más fácil incorporar el comonomero de contenido típicamente bastante alto ya que el tiempo de residencia del catalizador en el sistema reactor en la etapa de polímero APM2 es menor que en el procedimiento convencional, y la capacidad de los catalizadores de Ziegler para incorporar comonomero disminuye con el aumento del tiempo de residencia.
- Una fracción alta del diluyente reciclado se puede utilizar como diluyente no purificado.
- Menor consumo de catalizador a igual tiempo de residencia total (ver ejemplos) en los tres reactores.
- Es posible reciclar la mezcla de comonomero y diluyente al segundo reactor.
- Es posible reciclar el diluyente del tercer reactor de vuelta al primer reactor sin la eliminación de comonomero cuando el polímero BPM es un copolímero o si una cantidad menor de comonomero puede tolerarse en el polímero BPM.

También hay que señalar en el presente documento que, si bien la polimerización se ha descrito en relación con una secuencia de tres etapas y tres reactores, puede incorporarse en una secuencia más larga (por ejemplo, cuatro o más etapas) que comprenda más reactores por supuesto. Por ejemplo, independientemente del procedimiento utilizado, puede haber opcionalmente un reactor posterior al tercer reactor. Esto produce, preferentemente, un copolímero. En este reactor se produciría de 1 - 30 % en peso del polímero total, más preferentemente 2-20 % en peso (por ejemplo, 2-9,5 % en peso), aún más preferentemente 3 a 15 % en peso, por ejemplo, 4-9,5 % en peso. Del mismo modo puede haber un reactor (por ejemplo, un reactor de prepolimerización) antes del primer reactor mencionado anteriormente.

Procesamiento aguas abajo

Cuando el polietileno final se obtiene a partir de un reactor de suspensión, el polímero se retira del mismo y el diluyente se separa del mismo, preferentemente, mediante evaporación o filtración. La mayor parte del diluyente y el comonomero no convertido se recicla preferentemente de nuevo al reactor o los reactores de polimerización. Preferentemente, el polímero se seca después (por ejemplo, para eliminar los residuos de los líquidos y gases desde el reactor). Opcionalmente, el polímero se somete a una etapa de eliminación de cenizas, es decir, hasta el lavado con un alcohol, opcionalmente mezclado con un hidrocarburo líquido, o agua. Preferentemente no hay ninguna etapa de eliminación de cenizas.

Con el fin de que el polietileno pueda manejarse sin dificultad, tanto dentro como aguas abajo del procedimiento de

polimerización, el polietileno de los reactores está preferentemente en un estado de flujo libre, preferentemente por tener partículas relativamente grandes de alta densidad aparente, por ejemplo, menos de 20 % en peso del polvo de polímero es menor que 100 micrómetros de tamaño, y la densidad aparente suelta siendo mayor de 300 kg / m³.

5 Preferentemente, los procedimientos de la polimerización hasta la salida de nodulización del extrusor se llevan a cabo bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, N₂).

10 Los antioxidantes se añaden, preferentemente, (estabilizantes de procedimiento y antioxidantes a largo plazo) al polietileno. Como antioxidante, todos los tipos de compuestos conocidos para este fin se pueden usar, tales como fenoles con impedimento estérico o semiimpedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estéricamente impedidas, fosfatos orgánicos y compuestos que contienen azufre (por ejemplo tioéteres). Otros aditivos (antibloqueo, lotes maestros de color, antiestáticos, agentes de deslizamiento, cargas, absorbentes de UV, lubricantes, neutralizadores de ácidos y fluoroelastómeros y otros agentes de procesamiento de polímeros) se pueden añadir opcionalmente al polímero.

Si el polietileno se va a utilizar para la fabricación de la tubería, un pigmento (por ejemplo negro de carbón) se añade preferentemente antes de la extrusión. Los pigmentos se añaden preferentemente en forma de un lote maestro.

15 El polietileno es preferentemente extruido y se granula en gránulos. Los gránulos preferidos tienen una densidad aparente suelta superior a 400 kg / m³ y menos de 10 % en peso de los gránulos menores de 2 mm de tamaño.

Otros aditivos (por ejemplo, agentes de procesamiento de polímeros o antibloqueo) pueden añadirse después de la sedimentación del polietileno. En este caso, los aditivos se usan preferentemente como lotes maestros y los gránulos se mezclan con ella antes de ser, por ejemplo, moldeado en artículos.

20 Composición de polietileno

La composición de polietileno de la presente invención tiene, preferentemente, al menos una de las siguientes propiedades.

25 El polietileno preferentemente tiene un tiempo de FNCT hasta un fallo de más de 10 horas, más preferentemente mayor de 15 horas y aún más preferentemente mayor de 20 horas, por ejemplo en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. El tiempo máximo de FNCT hasta el fallo puede ser, por ejemplo, de 50 horas.

El polietileno tiene, preferentemente, un impacto de Charpy a 23 °C de más de 5 kJ / m², Más preferentemente mayor que 10 kJ / m² y todavía más preferentemente mayor que 12 horas, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. El impacto máximo de Charpy puede ser, por ejemplo, de 50 kJ / m².

30 El polietileno tiene, preferentemente, una dureza Shore de al menos 30, más preferentemente al menos 40 y aún más preferentemente de al menos 50 y, más preferentemente, de al menos 60, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. La dureza Shore máxima puede ser 90.

El polietileno tiene, preferentemente, una abrasión de menos de 40 %, más preferentemente menos de 30 % y aún más preferentemente menos de 25 %, por ejemplo en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. La abrasión mínima puede ser 5 %.

35 Una ventaja de la composición de polietileno de la presente invención es la combinación de propiedades que se pueden lograr. Las composiciones de polietileno preferidas de la invención poseen al menos dos, más preferentemente al menos tres y aún más preferentemente las cuatro de las propiedades, por ejemplo, como se determina en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes:

FNCT tiempo hasta el fallo:	> 10 horas
Impacto de Charpy:	> 5 kJ / m ²
Dureza Shore:	>30
Abrasión:	<40 %

40

Todavía más preferentemente, la composición de polietileno de la invención posee al menos dos, más preferentemente al menos tres y aún más preferentemente las cuatro propiedades, por ejemplo, como se determina en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes:

FNCT tiempo hasta el fallo:	> 20 horas
Impacto de Charpy:	> 12 kJ / m ²
Dureza Shore:	>50
Abrasión:	<25 %

5 Aplicaciones

El polietileno de la presente invención puede utilizarse en cualquier aplicación de moldeo tal como moldeo por soplado o en extrusión, tal como extrusión de tuberías y extrusión de película. Preferentemente, sin embargo, el polietileno se utiliza en la extrusión, especialmente en la extrusión de tuberías.

- 10 El polietileno de la presente invención se usa preferentemente en aplicaciones de tuberías. Preferentemente se utiliza en tuberías de polietileno de alta densidad, por ejemplo de acuerdo con las normas PE80 o PE100. Las tuberías se pueden utilizar, por ejemplo, para la distribución de agua y gas, alcantarillado, aguas residuales, usos agrícolas, lodos, productos químicos, etc.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y figuras en las que:

- 15 La Figura 1 es un esquema de un procedimiento preferido de la presente invención;
La Figura 2 es un gráfico que muestra el FNCT frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
La Figura 3 es un gráfico que muestra el impacto de Charpy a +23 °C frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
La Figura 4 es un gráfico que muestra el impacto de Charpy a -20 ° C frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
20 La Figura 5 es un gráfico que muestra la rayabilidad frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
La Figura 6 es un gráfico que muestra la abrasión frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
25 La Figura 7 es un gráfico que muestra la dureza Shore frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular.

Ejemplos

Procedimientos de determinación para polímeros

- 30 A menos que se indique lo contrario, se midieron los siguientes parámetros en muestras de polímeros como se indica en las tablas siguientes.

MFR₂, MFR₅ y MFR₂₁ se midieron de acuerdo con ISO 1133 a cargas de 2,16; 5,0, y 21,6 kg respectivamente. Las mediciones se realizaron a 190 °C.

- 35 Los pesos moleculares y la distribución del peso molecular, Mn, Mw y MWD se midieron por cromatografía de exclusión molecular (GPC) de acuerdo con el siguiente procedimiento: el peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw / Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un procedimiento basado en la norma ISO 16014-4: 2003. Un instrumento de Waters Alliance GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se utilizó con 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di
40 terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml / min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra mediante análisis. El conjunto de las columnas se calibró utilizando calibración universal (según la norma ISO 16014-2: 2003) con 15 patrones estrechos de distribución del peso molecular de poliestireno (PS) en el intervalo de 1,0 kg / mol a 12 000 kg / mol. Estos patrones eran de Polymer Labs y tenían un Mw / Mn de 1,02 a 1,10. Las constantes de Mark Houwink se utilizaron para el poliestireno y el polietileno (K: 0,19 x 10⁻⁵ dl / g y a: 0,655 para PS y K: 3,9 x 10⁻⁴ dl / g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de
45 polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas a 140 °C y durante 1 hora a 160 °C con ocasional agitación antes de la obtención de muestras en el instrumento GPC.

La temperatura de fusión se midió según la norma ISO 11357-1 mediante calorimetría diferencial de barrido de Perkin Elmer DSC-7. Las curvas de calentamiento se tomaron de -10 °C a 200 °C a 10 °C / min. Se retuvieron durante 10 minutos a 200 °C. Las curvas de enfriamiento se tomaron de 200 °C a -10 °C a 10 °C por minuto. La

temperatura de fusión se tomó como el pico de la endotermia del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad se calculó dividiendo el pico de fusión observado con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, generalmente se toma como de 290 J / g.

- 5 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó basado en espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de ^{13}C .

La densidad de los materiales se mide según la norma ISO 1183: 1987 (E), procedimiento D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando cristalizan las muestras fue de 15 °C / min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

- 10 La reología de los polímeros se determinó mediante barrido de frecuencia a 190 °C en atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico de Rheometrics RDA II con una geometría de placas paralelas, placa de 25 mm de diámetro y 1,2 mm de separación. Las mediciones dieron el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y el módulo complejo (G^*) junto con la viscosidad compleja (η^*), todos como una función de la frecuencia (ω). Estos parámetros se relacionan como sigue: para cualquier frecuencia ω : el módulo complejo: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$. La viscosidad compleja: $\eta^* = G^* / \omega$. La denominación utilizada para el módulo es Pa (o kPa) y para la viscosidad es Pa s y la frecuencia (1 / s). $\eta^{*0,05}$ es la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,05 s^{-1} y η^{*300} es la viscosidad compleja a 300 s^{-1} . Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero y temperatura dados, la viscosidad compleja en función de la frecuencia medida por este procedimiento dinámico es la misma que la viscosidad como una función de la velocidad de cizallamiento para el flujo en estado estacionario (por ejemplo un capilar).

- 20 El coeficiente de actividad para las carreras de la polimerización a escala de laboratorio se calcula por la siguiente ecuación:

$$\text{Coeficiente de actividad (kg/g, bar, h)} = \frac{(\text{Rendimiento del polímero (kg)})}{(\text{cantidad del catalizador (g)}) \cdot (\text{presión parcial de etileno (bar)}) \cdot (\text{Tiempo de polimerización (h)})}$$

Índice de polidispersidad, PI, es el punto de cruce en un barrido de frecuencia RDA donde G' es igual a G'' , y viene dado por: $P = 10^5 \text{ Pa} / G'$.

- 25 Viscosidad intrínseca: los números de la viscosidad se miden en decalina a 135 °C según la norma EN-ISO 1628-3: 20 y esta viscosidad intrínseca se calculó como sigue. A partir de mediciones después de cada una de las etapas de polimerización, el M_v (peso molecular promedio en viscosidad) se calculó mediante la ecuación Marks-Houwink utilizando el factor preexponencial de 0,0475 ml / g y el exponente 0,725. Esto permite el cálculo del M_v del polímero elaborado en cada etapa a través de las siguientes ecuaciones adicionales:

$$M_w = \sum_{i=1}^n (W_i \cdot M_{w_i})$$

$$\frac{1}{M_n} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{W_i}{M_{n_i}} \right)$$

$$M_v = \frac{M_w}{\left(M_w / M_n \right)^{0.22}}$$

- 35 En el presente documento M_w , M_n y M_v son, respectivamente, los pesos moleculares promedio en peso, promedio en número y promedio en viscosidad, W es la fracción en peso del polímero e i es componente del polímero, n es el número total de los componentes después de la etapa. Las dos primeras ecuaciones son exactas, la tercera es empírica. Además, M_w / M_n de cada componente de polímero se tomó como 7.

Procedimientos de determinación para la composición del polímero

- 40 A menos que se indique lo contrario, se midieron los siguientes parámetros en placas de 4 mm que se moldearon por compresión en un moldeador de compresión Collin 300 P con referencia a las normas ISO 293 a 186, y ISO1872-2-1197 ISO1873-2-1997;

El tiempo FNCT hasta el fallo se mide según ISO16770 con carga 8,5MPa a una temperatura de 80 °C en 2 % en peso de Arkopal N110 en agua desionizada en huesos para perro moldeados por compresión de 10 mm, triturado desde la placa moldeada por compresión, profundidad de la muesca 1,6 mm todo el perímetro.

El impacto de Charpy se mide según la norma ISO179-1 / 1eA utilizando muestras con muescas en V en las

muestras moldeadas por compresión a + 23 °C y a -20 °C.

Dureza Shore: Shore D se mide en un medidor digital de la dureza Shore, tipo Bareiss HHP-2001 de acuerdo con las grietas iniciadas. El acondicionado de la muestra se realiza de acuerdo con ISO291: 1997.

- 5 La resistencia a la abrasión se mide según la norma ISO 4649, el ensayo de tipo B (no rotativo muestra) con una fuerza de 10 N a 23 °C.

Rayabilidad: una placa moldeada por compresión de la composición polimérica se rayó a + 23 °C con un probador de resistencia al rayado Erichsen con un diámetro de punta de 1 mm con 10 N de fuerza normal. La placa rayada se cortó perpendicular a la altura, se realizó una microfotografía de la sección transversal y se midió la profundidad del rayado.

- 10 Para los experimentos a pequeña escala, para los que no se pueden fabricar un probar tuberías, es habitual utilizar la medición del FNCT compuesto como una medida del CLG y utilizar al impacto de Charpy del compuesto como una medida de la PLG. Del mismo modo la dureza Shore D mide la dureza de la muestra y es una medida de la probabilidad de que se pueda producir el rayado. La resistencia a la abrasión de acuerdo con la norma ISO4649 mide la pérdida de volumen del material de ensayo después de someterlo a abrasión mediante una lámina abrasiva que hará que un compuesto de referencia pierda una masa definida en las mismas condiciones especificadas del ensayo. Además de proporcionar una medida del grado de abrasión mediante, por ejemplo, transporte de lodos abrasivos a lo largo de una superficie de polímero, como el ensayo de dureza, también proporciona una medida de la probabilidad de que se pueda producir un rayado.

Sección experimental

20 Ejemplos 1-4

Se utilizó un catalizador convencional de Ziegler-Natta con Ti como metal de transición. El catalizador se describe en el documento US4792588. El contenido de titanio fue del 3,4 % en peso.

- 25 La polimerización se llevó a cabo en un matraz de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de temperatura. El catalizador se añade como un lodo. Se usó TEA, trietil aluminio, como activador. Para todos los ensayos se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero. El procedimiento comprendió las etapas siguientes:

Polimerización del polímero de etileno de inferior peso molecular:

- 30 El reactor se purgó con nitrógeno y se calentó a 110 °C. A continuación, se cargó hidrógeno a 20 °C para dar una presión de 0,305 MPa. Después, se añadieron al reactor 3.000 ml de hexano líquido y comenzó la agitación a 300 rpm. La temperatura del reactor fue de 70 °C. Después, el cocatalizador y el TEA se pusieron en contacto previo en el lodo durante 5 minutos y se cargaron con 800 ml de hexano. A continuación, se alimentó etileno para obtener una presión total de 1,23 MPa. Después, se alimentó el etileno de forma continua a través de un medidor de flujo de masa. Cuando se hizo la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detuvo y se evaporó el hexano.

- 35 Polimerización del primer etileno de superior peso molecular:

Se cargó hidrógeno a 20 °C a 0,016 MPa. Después, se inició la agitación a 300 rpm. A continuación, el reactor se calentó a > 70 °C. Cuando la temperatura alcanza 72 °C, se añaden 35 ml de 1-buteno y se alimenta etileno para obtener una presión total de 5,7 bares g. Después, el etileno y el 1-buteno se alimentan de forma continua. Cuando se hace la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detiene y se evapora el hexano.

- 40 Polimerización del segundo polímero de etileno de superior peso molecular:

El reactor se calienta a > 70 °C, se cargan 3.000 ml de hexano y la agitación se inicia a 300 rpm. Cuando la temperatura alcanza 72 °C, se alimentan etileno y 180 ml de 1-buteno para obtener una presión total de 0,53 MPa. Después, el etileno y el 1-buteno se alimentan de forma continua. Cuando se hace la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detiene y se evapora el hexano.

- 45 En los ejemplos 1, 3 y 4, las polimerizaciones se llevaron a cabo en el orden (i) polímero de etileno de inferior peso molecular, (ii) primer polímero de etileno de superior peso molecular (APM1) y (iii) segundo polímero de etileno de superior peso molecular (APM2). Así, cuando se polimeriza el APM1, el polímero BPM está presente y cuando se polimeriza el APM2 están presentes los polímeros de BPM y APM1. En el ejemplo 2, las polimerizaciones se llevaron a cabo en el orden (i) polímero de etileno de inferior peso molecular, (ii) segundo polímero de etileno de superior peso molecular (APM2) y (iii) primer polímero de etileno de superior peso molecular (APM1). Así, cuando se polimeriza APM2, el polímero BPM está presente y cuando se polimeriza APM1 están presentes polímeros de BPM y APM2.

- 55 También se llevaron a cabo cuatro polimerizaciones comparativas. La primera polimerización comparativa (C1) se llevó a cabo de la misma manera que anteriormente, excepto que no se añadió 1-buteno en la polimerización del segundo polímero de etileno de superior peso molecular. Las polimerizaciones comparativas (C2 y C4) se llevaron a cabo de la misma manera que anteriormente excepto que la polimerización se detuvo después de la polimerización del primer de etileno de superior peso molecular. La polimerización comparativa (C3) se llevó a cabo con una

cantidad más alta (10 % en peso) del segundo polímero de superior peso molecular (APM2).

- 5 Otros detalles del procedimiento de polimerización y los resultados de la polimerización se dan en la Tabla 1A y detalles de los polímeros de polietileno resultantes se resumen en la Tabla 1 B a continuación, en la que RI se refiere a la polimerización y en el producto del primer reactor, RII se refiere a la polimerización en el segundo reactor y el producto del primero y segundo reactor juntos y RIII se refiere a la polimerización en el tercer reactor y el producto de los reactores primero, segundo y tercero juntos, que es el producto de polietileno final.

TABLA 1A														
Cantidad de catalizador	g	Ej.1- RI	Ej.1- RII	Ej.1- RIII	Ej.2- RI	Ej.2- RII	Ej.2- RIII	Ej.3- RI	Ej.3- RII	Ej.3- RIII	Ej.4- RI	Ej.4- RII	Ej.4- RIII	
Al/Ti	mol/mol	0,156	0,152	0,149	0,13	0,124	0,121	0,172	0,155	0,154	0,14	0,14	0,14	
Cantidad de TEA (1 mol/l de solución)	ml	2,21	2,16	2,12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Tipo de polimerización		Homo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo	
Temperatura	°C	72	72	72	82	72	72	82	72	72	82	72	72	
Presión total	bar(g)	12,3	5,7	5,3	12,3	5,4	5,5	12,3	5,6	5,2	12	5,5	5,5	
Tipo de diluyente		hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	
Presión parcial del diluyente	MPa	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
Cantidad del diluyente	ml	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	
Velocidad de agitación	rpm	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	
Presión parcial de etileno	bar	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Presión parcial de H ₂ tras la carga en el reactor vacío a 20 °C inicial	bar	3,05	0,12	0	3,06	0	0,09	3,06	0,1	0	3,06	0,1	0	
Tipo de comonomero		-	1- buteno	1- buteno	-	1- buteno	1- buteno	-	1- buteno	1- buteno	-	1- buteno	1- buteno	
Lote de comonomero (inicial)	ml	0	20	180	0	130	15	0	10	140	0	10	140	
Comonomero total	ml	0	58	240	0	160	38	0	38	170	0	38	170	
Comonomero en el diluyente	% p	0	0,48	4,28	0	3,45	0,63	0	0,57	3,69	0	0,57	3,69	
Tiempo de polimerización	min	90	69	9	90	8	57	90	62	14	90	62	14	
Rendimiento	g	885	790	90	760	75	690	1120	830	145	1120	950	50	
Actividad	kg PE/g cat, h	3,8	4,5	4	3,9	4,5	6	4,3	5,2	4	5,3	6,6	1,5	
Actividad (por Ti)	kg PE/g Ti, h	111	133	118	115	133	177	128	152	119	157	193	45	
Actividad promedio eficaz en todas las etapas #	kg PE/g Ti, h			120,4			138,7			136,2			161	
Actividad promedio eficaz en todas las etapas Actividad de la etapa RI ₀				1,08			1,21			1,06			1,03	
Productividad	kg PE/g de catalizador	5,7	5,2	0,6	5,8	0,6	5,7	6,5	5,4	0,9	8	6,8	0,4	
Productividad (por Ti)	kg PE/g Ti	167	153	18	172	18	168	192	157	28	235	200	11	
Componente polimérico hecho en la etapa	% p	50	45	5	50	5	45	50	42,5	7,5	50	47,5	2,5	
Concentración de la suspensión (al final)	g polvo/ hexano	233	208	24	200	20	182	295	218	38	295	250	13	

n.º Actividad promedio eficaz de todas las etapas es el promedio de la actividad del catalizador de las etapas ponderadas por el tiempo en las etapas

o Dado que todas las etapas de polimerización RI se realizaron nominalmente en idénticas condiciones, esta relación da la actividad promedio del catalizador efectivo medio tras la normalización / o cualquier desviación en la actividad catalítica debido a cualquier error en la cantidad de catalizador, veneno de catalizador, cocatalizador calidad / cantidad etc.

Tabla1A (continuación)										
Cantidad de catalizador	g									
Al/Ti	mol/mol	0,156	0,152	0,149	0,144	0,14	0,152	0,145	0,142	0,14
Cantidad de TEA(1 mol/l de solución)	ml	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Tipo de polimerización		2,21	2,16	2,12	2,04	1,99	5	5	5	5
Temperatura	°C	Homo	Copo	Homo	Homo	Copo	Copo	Copo	Copo	Homo
Presión total	bar	72	72	72	82	72	82	72	72	82
Tipo de diluyente		12,3	5,7	5,3	12,3	5,7	12,3	5,6	5,2	12,1
Presión parcial del diluyente	MPa	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano
Cantidad del diluyente	ml	0	0,25	0,25	0,28	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Velocidad de agitación	rpm	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
Presión parcial de etileno	bar	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Presión parcial de H ₂ tras la carga en el reactor vacío a 20 °C inicial	bar	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Tipo de comonomero		0,305	0,016	0	0,315	0,013	0,306	0,01	0	0,305
Lote de comonomero (inicial)	ml	-	1-	-	-	1-	1-	1-	1-	1-
Comonomero total	ml	0	35	0	0	35	0	10	140	0
Comonomero en el diluyente	%p	0	0,83	0	0	0,84	0	0,57	3,69	0
Tiempo de polimerización	min	90	69	9	90	73	90	62	14	90
Rendimiento	g	885	790	90	935	895	960	730	180	750
Actividad	kgPE/g de cat, h	3,8	4,5	4	4,3	5,3	4,2	4,9	5,4	3,7
Actividad (por Ti)	kgPE/g de Ti, h	111	133	118	127	155	124	143	160	108
Actividad promedio eficaz en todas las etapas #	kgPE/g de Ti, h			120,4		139,5			134,1	
Actividad promedio eficaz en todas las etapas/Actividad de la etapa R1o				1,08		1,1			1,08	
Productividad	kgPE/g de catalizador	5,7	5,2	0,6	6,5	6,4	6,3	5	1,3	5,5
Productividad (por Ti)	kgPE/g de Ti	167	153	18	191	188	186	148	37	162
Componente polimérico hecho en la etapa	% p	50	45	5	50	50	50	40	10	40
Concentración de la suspensión (al final)	G de polvo/l de hexano	233	208	24	246	236	253	192	47	197

n.º Actividad promedio eficaz de todas las etapas es el promedio de la actividad del catalizador de las etapas ponderadas por el tiempo en las etapas
 o Dado que todas las etapas de polimerización R1 se realizaron nominalmente en idénticas condiciones, esta relación da la actividad promedio del catalizador efectivo medio tras la normalización / o cualquier desviación en la actividad catalítica debido a cualquier error en la cantidad de catalizador, veneno de catalizador, cocatalizador calidad / cantidad etc.

Tabla 1B													
ANÁLISIS POLIMÉRICO													
MFR2													
Densidad	g/10 min	101											
	kg/dm ³												
MFR5	g/10 min												
$\eta^{*}_{0,05}$ (Reología)	Pas												
η^{*}_{300} (Reología)	Pas												
PI													
viscosidad intrínseca en la etapa													
PM promedio viscosidad (Mv) en la etapa	ml/g												
	kg/mol												
MFR21 de polímero hecho en la etapa (estimación)	g/10 min												
			0,83	0,03									

Tabla 1B continuación													
ANÁLISIS POLIMÉRICO													
MFR2													
Densidad	g/10min	102											
	kg/dm ³												
MFR5	g/10 min												
$\eta^{*}_{0,05}$ (Reología)													
η^{*}_{300} (Reología)													
PI													
MFR21 de polímero hecho en la etapa (estimación)	g/10 min												
			1,4	0,01									

Los resultados de la actividad de las polimerizaciones fueron sorprendentes porque la relación de la actividad promedio eficaz en todas las etapas sobre la actividad de la etapa RI fue de más de 10 % mayor en el ciclo de tres etapas con APM2 en la segunda etapa en comparación con las otras polimerizaciones de dos y tres etapas. Esta relación es una medida relevante de la inversa del consumo de catalizador en una planta de producción a una tasa de producción dada con un catalizador dado en un tiempo de residencia total dado. Esto significa que la producción de polímero APM2 en la segunda etapa de polimerización y no en la tercera se espera que reduzca significativamente el consumo de catalizador en la producción continua comercial. Del mismo modo, se espera que la producción de polímero APM2 en la segunda etapa de la polimerización y no en la tercera reduzca significativamente el consumo de catalizador de la producción del polímero en solo dos etapas. El coste del consumo de catalizador es un coste de producción considerable en la producción comercial, por lo que esta reducción representa un ahorro considerable para aumentar los beneficios. Además, la producción de polímero APM2 en el tercer reactor es bastante favorable en comparación con la producción del polímero en solo dos etapas.

Los polímeros se mezclaron con 1550 ppm de Irganox B215 (antioxidante) en una extrusora Prism16 con UD = 25. La extrusora se accionó con una tasa de salida de 1 kg / h, 500 rpm, sin vacío y con lavado con nitrógeno. El perfil de la temperatura del extrusor era 180-200x4-180 (molde). Los sedimentos resultantes se prensaron a continuación en placas de 4 mm siguiendo las normas ISO293-1986, 1872-2 y 1873-2. Después se realizaron especímenes de ensayo adecuados a partir de estas placas.

Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Polietileno		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	C1	C2	C3	C4
Preparado por etapas de polimerización (en el orden que se muestra)		Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island	Rhode Island
		RII	RIII	RII	RII	RII	RII	RII	RII
		RIII	RII	RIII	RIII	RIII		RIII	
División; RI / RII / RIII	% en peso	50/45/5	50/15/45	50/42,5/7,5	50/47,5/2,5	50/45/5	50/50	50/40/10	40/60
Comonomero / (C4) en RIII		SI	SI	SI	SI	No	-	SI	SI
MFR5	g / 10 min	0,48	0,46	0,48	0,41	0,49	0,47	0,45	0,34
Densidad	kg / m ³	948	948,3	949,9	948,5	948	948	948,7	943
Tiempo FNCT hasta el fallo*	h	31 [11]	30 [2]	26 [4]	45 [3]	13 [7]	15 [3]	23 [4]	-
Impacto de Charpy 23 °C	kJ / m ²	19 [0,5]	19,6	16,7 [0,4]	29 [0,5]	18 [0,3]	19 [0,4]	15,2 [0,3]	22,9 [0,4]
Dureza Shore	-	67 [0,3]	68,6 [0,3]	68,5 [0,7]	69,5 [0,7]	67 [0,5]	68 [0,4]		
Abrasión (ISO 4649)	%	16,6				19,4	18,7	19,4	
Rayabilidad	micras		12	13	10			13	
Impacto de Charpy -20 C	kJ / m ²			15	20			13	
* Todas las muestras mostraron fallo por fragilidad en el FNCT									

Los polímeros finales de los ejemplos 1-4 y C1-C4 tienen valores de densidad muy similares o idénticos y valores de MFR₅ muy similares, lo que significa que sus rigideces son también muy similares como lo es también su procesabilidad de extrusión práctica. Como resultado, se pueden comparar de manera justa.

5 Sorprendentemente, las composiciones de polietileno de la invención tienen un resultado de FNCT mucho mayor que todas las composiciones de polímeros comparativas. Sorprendentemente, el FNCT es más alto para las composiciones de polietileno de la invención que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que los que tienen un mayor contenido del mismo copolímero de etileno. Esto también se muestra en la Figura 2.

10 Incluso más sorprendentemente, el impacto de Charpy que indica resistencia al RCP, no se reduce, que, como se ha mencionado, por lo general se produce cuando se hace una modificación de un polímero que aumenta el FNCT. Esto se muestra en las figuras 3 y 4. Tanto el impacto de Charpy a temperatura ambiente (figura 3), así como el impacto Charpy a temperatura baja (figura 4) fue mejor para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido menor del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que un contenido más alto del mismo copolímero.

15 Además, se encontró que la rayabilidad era mejores (valores más bajos) para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que para un contenido más alto del mismo copolímero. Esto se muestra en la figura 5. Asimismo, se encontró que resistencia a la abrasión era mejor (valores más bajos) para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que para un contenido más alto del mismo copolímero. Esto se muestra en la figura 6. Incluso la dureza Shore se mantuvo a pesar del hecho de que el tercer componente de tercera / fracción es un componente relativamente blando debido a su alto contenido de comonomero. Esto se muestra en la figura 7.

25 Es impresionante que una mejora tan significativa en las propiedades mecánicas, específicamente el CLG y la PRG, se pudiera obtener mediante la incorporación de una cantidad tan pequeña de un segundo copolímero de superior peso molecular. Incluso más deseablemente, los resultados (dureza Shore, resistencia al rayado y resistencia a la abrasión) muestran que el polietileno de la invención es más resistente al rayado, a las muescas o a las mellas en primer lugar mediante el manejo de las tuberías en el campo, lo que significa que el número y el tamaño de los defectos que pueden propagar grietas también se reduce. Esta combinación de propiedades es muy deseable para la fabricación de tuberías, en particular tuberías de alta presión.

30 Se formuló la hipótesis de que el tercer polímero, que tiene un peso molecular relativamente alto y un contenido de comonomero relativamente alto aumenta el nivel de nudos-cadenas y enredos en la composición de polietileno. Este aumento del nivel de nudos-cadenas y enredos disipará la energía asociada con el campo de tensión en una grieta iniciada y reducirá la probabilidad de propagación de una grieta. Además, el polímero de la presente invención también es cómodo de preparar. La cantidad relativamente pequeña del segundo copolímero de superior peso molecular, puede hacerse en una parte relativamente pequeña del reactor, con un tiempo de residencia corto o, como alternativa, en un reactor de tamaño medio en el que se emplean condiciones del reactor muy conservadoras.

REIVINDICACIONES

1. Un polietileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular, que comprende:
 - (i) de 20 a 70 % en peso de un homopolímero de etileno de inferior peso molecular;
 - (ii) de 20 a 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular; y
 - (ii) de 0,5 a 9,5 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular,
 en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso de dicho primer copolímero de etileno de peso molecular más superior.
2. Un polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho segundo copolímero de superior peso molecular está presente en una cantidad de 1,5 a 6 % en peso.
3. Un polietileno de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor % en peso de contenido de comonomero de dicho primer copolímero de superior peso molecular.
4. Un polietileno de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonomero de 1 a 20 % en peso.
5. Un polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonomero de 0,3 a 2,5 % en peso.
6. Un polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular y/o dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es un copolímero de etilen-1-buteno.
7. Un polietileno de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular segunda tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 2.000.000 g/mol.
8. Un polietileno de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en el que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular segunda tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 700.000 g/mol.
9. Un polietileno de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que tiene una densidad de 945-962 kg/m³ medida mediante la norma ISO 1183:1987 (E), procedimiento D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente y/o un MFR₅ de 0,15 a 0,6 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a una carga de 5,0 kg.
10. Un procedimiento de preparación de un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende polimerizar etileno y, según se requiera, al menos otra α -olefina para producir dicho polietileno, en el que dicha polimerización se lleva a cabo en al menos tres etapas.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende las etapas secuenciales (a)-(c):
 - (a) polimerizar etileno en un primer reactor para producir un homopolímero de etileno de inferior peso molecular.
 - (b) polimerizar etileno y un comonomero de α -olefina en un segundo reactor para producir un primero copolímero de etileno de superior peso molecular; y
 - (c) polimerizar etileno y un comonomero de α -olefina en un tercer reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular; o
 - (a) polimerizar etileno en un primer reactor para producir un homopolímero de etileno de inferior peso molecular;
 - (b) polimerizar etileno y un comonomero de α -olefina en un segundo reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular; y
 - (b) polimerizar etileno y un comonomero de α -olefina en un tercer reactor para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular.
12. Una composición que comprende un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene:
 - un tiempo FNCT hasta el fallo de más de 20 horas, medido de acuerdo con la norma ISO16770 con una carga de 8,5 MPa a una temperatura de 80 °C
 - un impacto Charpy superior a 12 kJ/m² medido de acuerdo con la norma ISO179-1/1eA en muestras moldeadas por compresión a +23 °C; y/o
 - una dureza Shore de al menos 50 medido de acuerdo con un medidor de la dureza Shore digital.
14. Un artículo que comprende un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 o una composición de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13.
15. El artículo de acuerdo con la reivindicación 14, que es una tubería.

16. Un procedimiento de preparación de un artículo de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, que comprende el moldeo de un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 o una composición de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13.

5 17. El uso de un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 o una composición de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13 en la fabricación de una tubería.

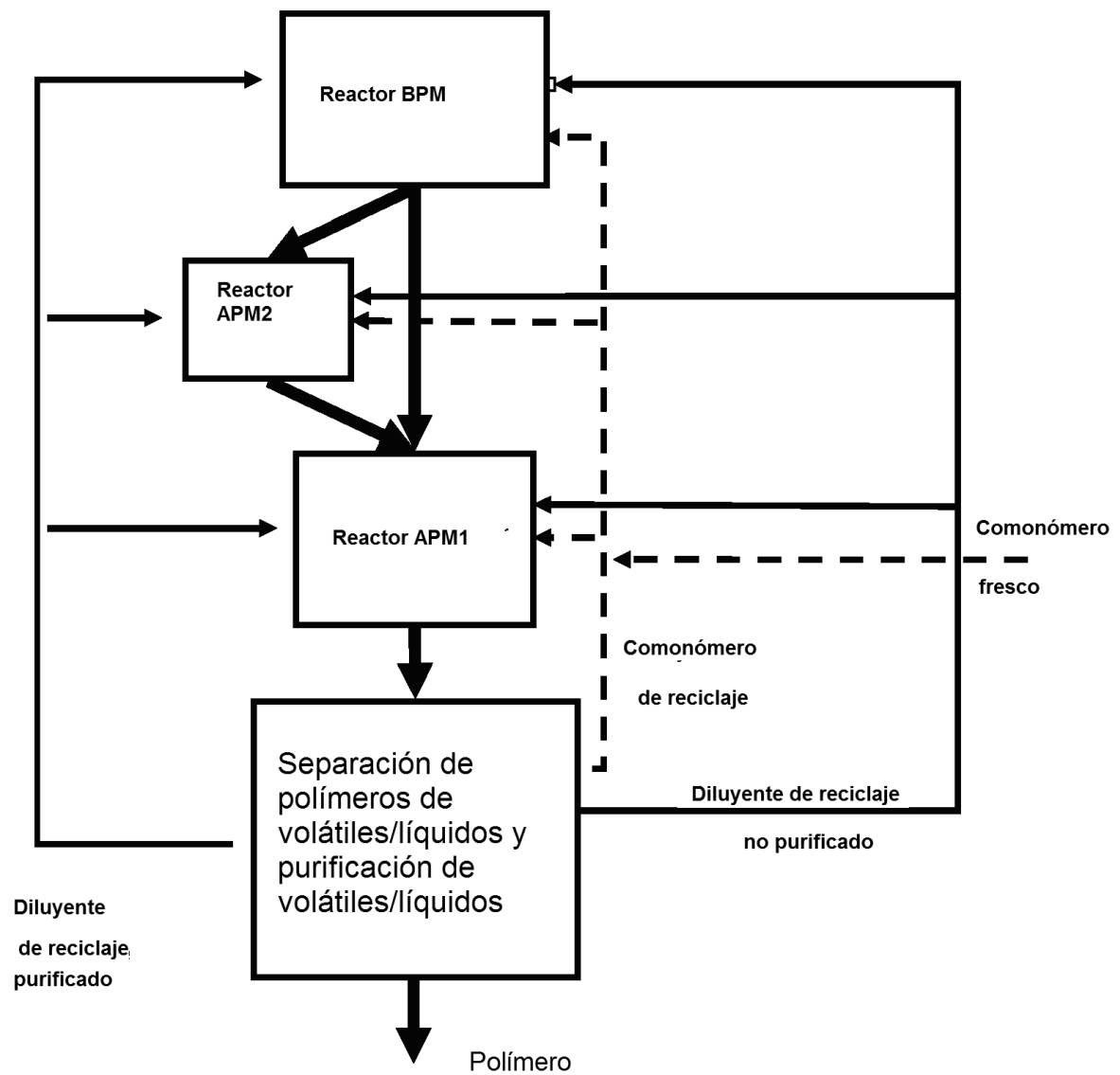


Figura 1

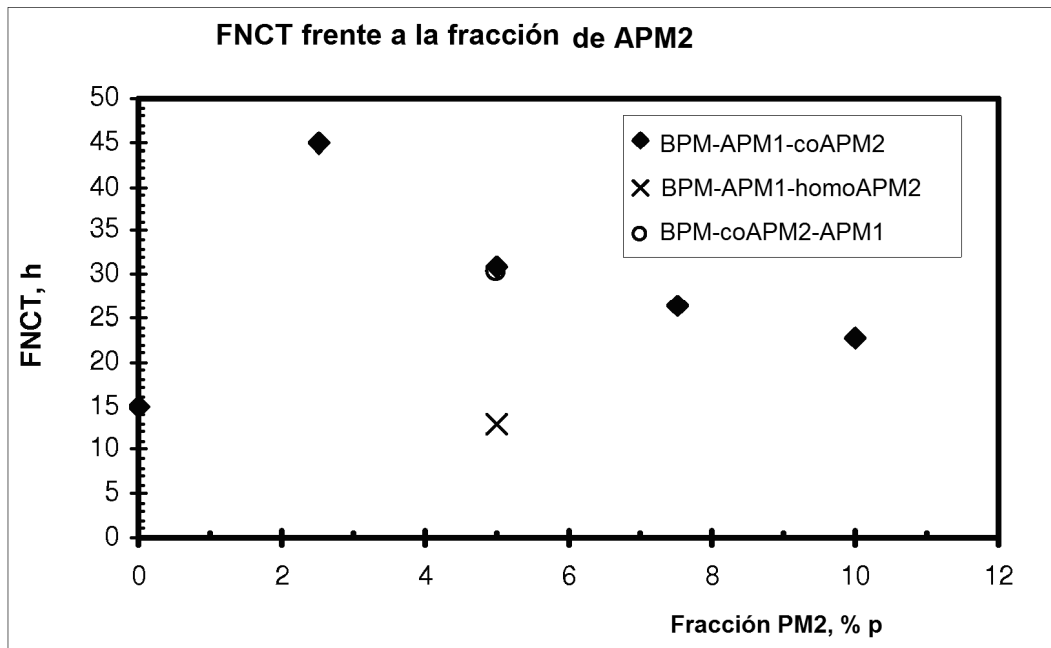


Figura 2

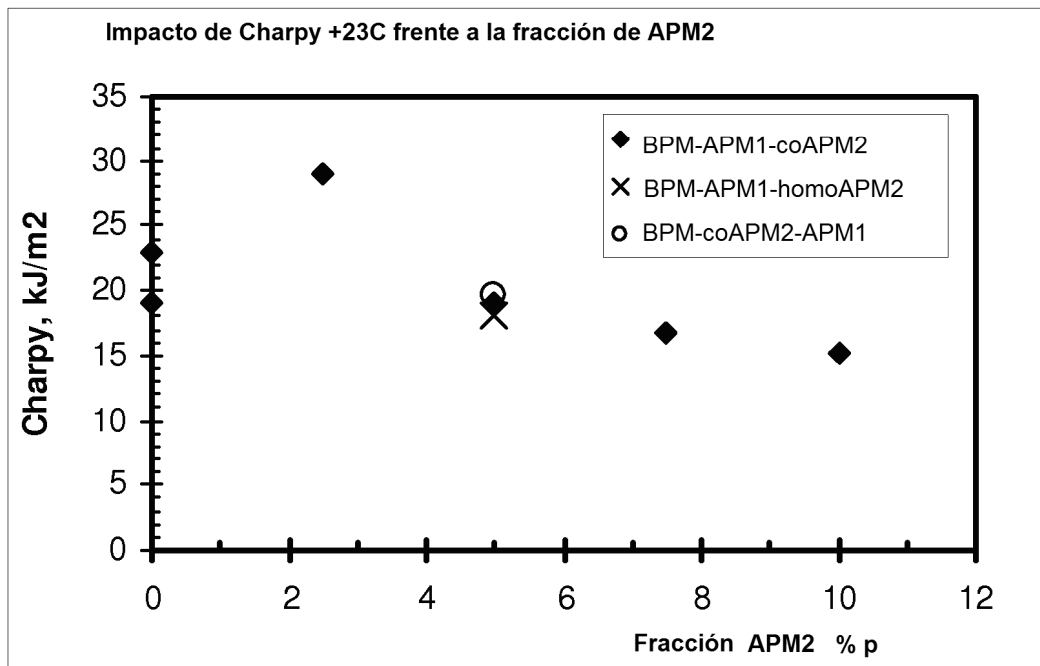


Figura 3

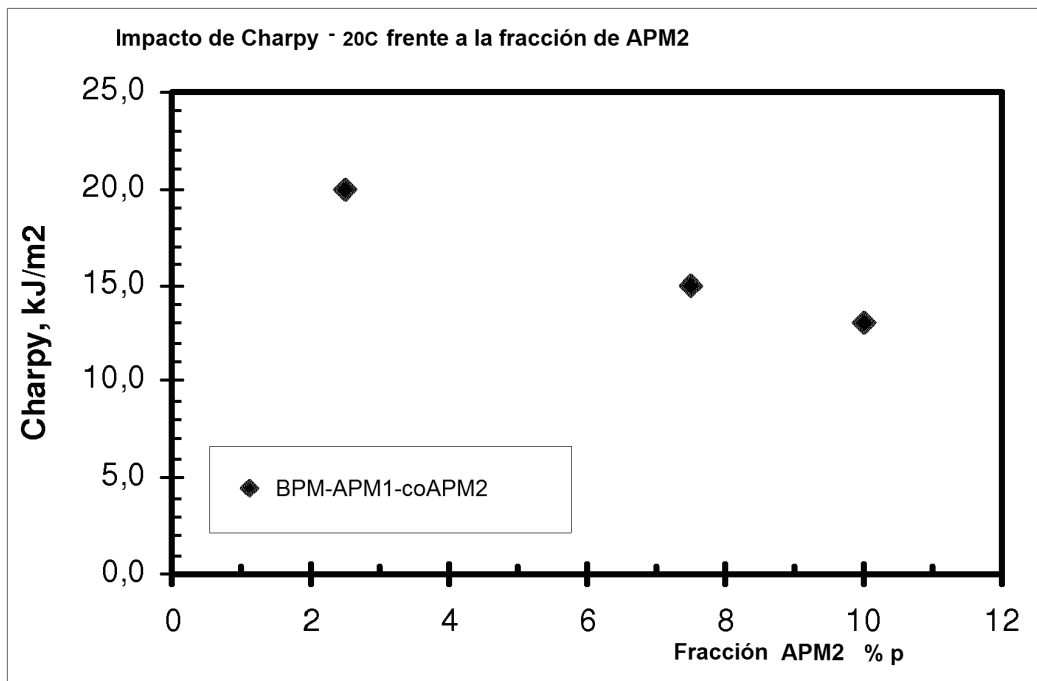


Figura 4

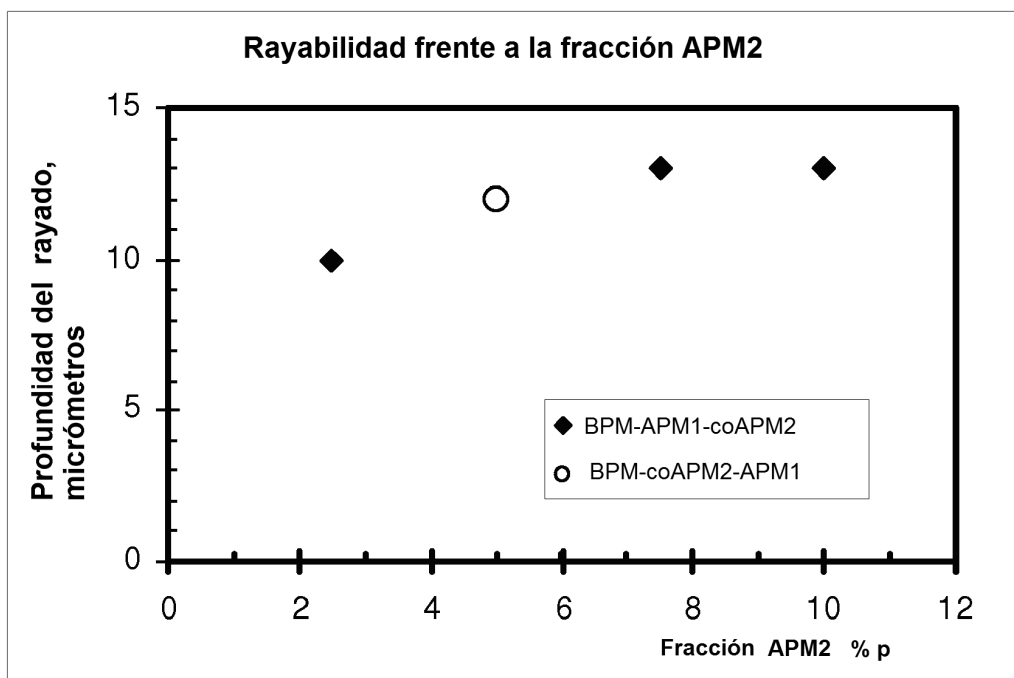


Figura 5

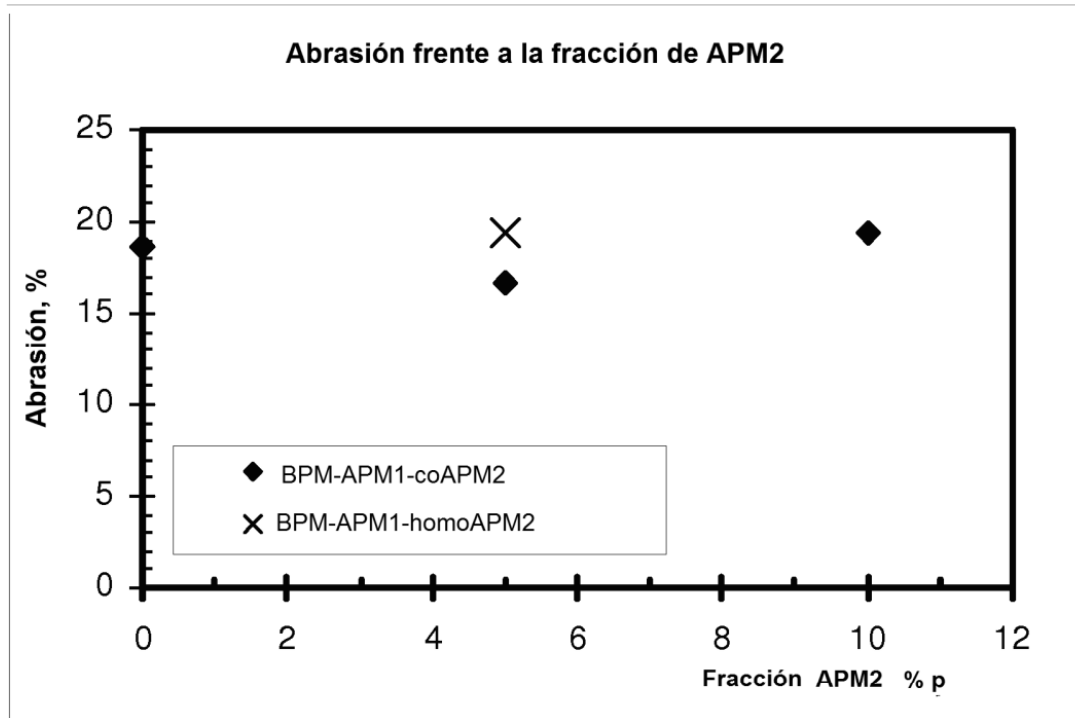


Figura 6

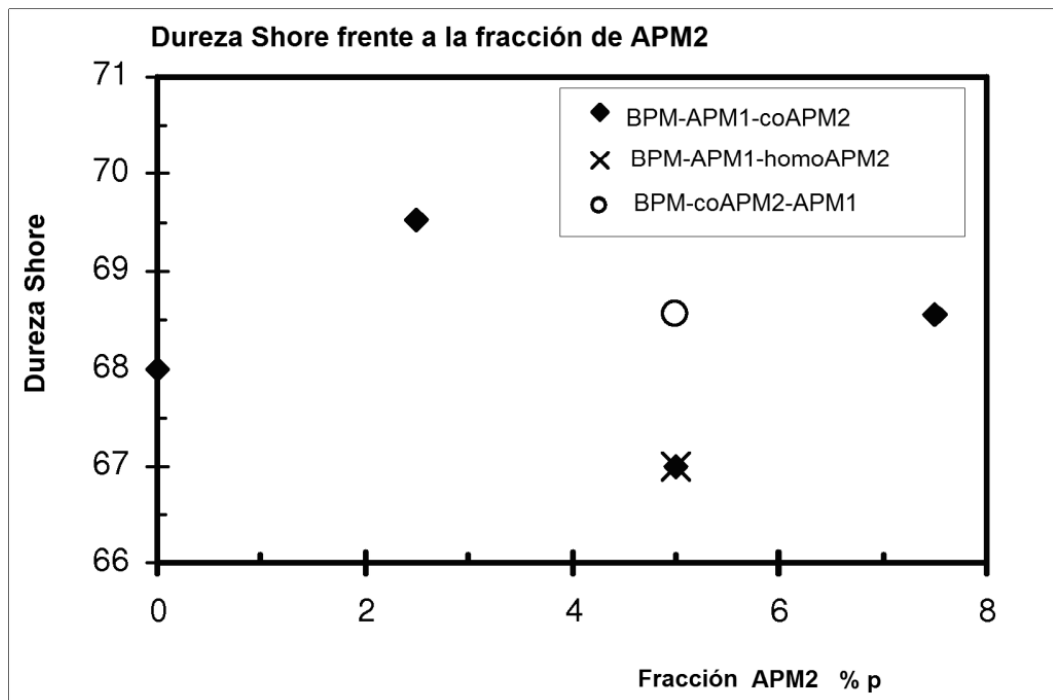


Figura 7