

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 388**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2014 PCT/EP2014/062927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2014 E 14735881 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 3013899**

54 Título: **Composición de polietileno para el moldeo por soplado con resistencia al agrietamiento por tensión alta**

30 Prioridad:

25.06.2013 EP 13173535

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

19.07.2017

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**MEIER, GERHARDUS;
SCHÜLLER, ULF;
DÖTSCH, DIANA;
MARCZINKE, BERND, LOTHAR y
WIESECKE, JENS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 625 388 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

Composición de polietileno para el moldeo por soplado con resistencia al agrietamiento por tensión alta

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con una composición de polietileno que es adecuada para producir pequeños artículos mediante el moldeo por soplado, particularmente tubos flexibles y plegables.

Antecedentes de la invención

Los ejemplos de composiciones de técnica anterior adecuados para dicho uso se divulgan en WO2009003627. WO2010/139419 divulga las composiciones de moldeo de polietileno, y películas y otros moldeos hechos a partir de las composiciones.

10 Se ha descubierto que mediante la selección adecuada de pesos moleculares de la composición, se logra una Resistencia al Agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) particularmente alta en combinación con una superficie extremadamente blanda del artículo final, sustancialmente sin gel.

15 Una ventaja adicional e importante de la composición de polietileno de la presente invención es que se puede procesar por fusión a valores de intervalo de cizallamiento inusualmente altos, lo que significa velocidades de procesamiento altas y/o temperaturas de procesamiento por fusión reducidas, sin encontrar inestabilidades de flujo, las cuales producen, generalmente, defectos inaceptables en el artículo final (por ejemplo, piel de tiburón o fractura por fusión) aún en ausencia de auxiliares de procesamiento.

La presente invención también se relaciona con un proceso de polimerización de múltiples etapas para preparar dicha composición de polietileno.

20 Sumario de la invención

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de polietileno que tiene las siguientes características:

1) densidad entre más de 0,948 y 0,955 g/cm³, preferentemente entre 0,949 y 0,954 g/cm³, determinada de conformidad con la ISO 1183 a 23°C;

25 2) relación MIF/MIP de 12 a 25, en particular de 15 a 23, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con carga de 21,60 kg, y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con la ISO 1133;

3) MIF de 25 a 40 g/10 min., preferentemente de 30 a 35 g/10 min., en particular de 31 a 35 g/10 min.;

30 4) Mz de 1000000 a 2000000 g/mol, en particular de 1100000 a 2000000 g/mol, preferentemente de 1000000 a 1500000 g/mol, en particular de 1100000 a 1500000 g/mol, más preferentemente de 1000000 a 1450000 g/mol, en particular de 1100000 a 1450000 g/mol, más preferentemente de 1000000 a 1400000 g/mol, en particular de 1100000 a 1400000 g/mol;

5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, igual o mayor a 0,55, preferentemente igual o mayor a 0,60; donde LCBI es la relación del radio al cuadrado medio de giro medido R_g, medido por GPC-MALLS, y el radio al cuadrado medio de giro para PE lineal que tiene el mismo peso molecular.

Preferentemente, además de dichas características 1) a 5), la composición de polietileno de la invención también tiene:

35 6) eta (0,02) de 25.000 a 35.000 Pa.s, preferentemente de 28.000 a 33.000 Pa.s.;

donde eta (0,02) es la viscosidad de cizallamiento compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con un cizallamiento oscilatorio dinámico en un reómetro rotatorio de placa a placa a una temperatura de 190°C.

Breve descripción de las figuras

40 Estas y otras características, aspectos, y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas y figuras que acompañan donde:

La Figura 1 es una realización ilustrativa de un diagrama de flujo de proceso simplificado de dos reactores de fase gaseosa conectados en serie adecuados para uso de conformidad con varias realizaciones de los procesos de polimerización de etileno divulgados en la presente para producir varias realizaciones de las composiciones de polietileno divulgadas en la presente.

Se entiende que las distintas realizaciones no se limitan a las disposiciones e instrumentalidad que se muestran en las figuras.

Descripción detallada de la invención

5 La expresión «composición de polietileno» pretende abarcar, como alternativas, el polímero de etileno simple y una composición de polímero de etileno, en particular una composición de dos o más componentes de polímero de etileno, preferentemente, con distintos pesos moleculares, donde dicha composición se denomina también polímero «bimodal» o «multimodal» en la técnica relevante. La composición de polietileno de la presente invención consiste, típicamente, de o comprende uno o más copolímeros de etileno.

10 Todas las características aquí definidas, que comprenden las características previamente definidas 1) a 6) se refieren al polímero de etileno o a la composición de polímero de etileno. La adición de otros componentes, como los aditivos que normalmente se emplean en la técnica, puede modificar una o más de estas características.

La relación MIF/MIP proporciona una medición reológica de la distribución del peso molecular.

15 Otra medida de la distribución del peso molecular se proporciona con la relación Mw/Mn, donde Mw es la masa molar promedio en peso y Mn es la masa molar promedio en número, ambas medidas mediante GPC (Cromatografía de permeación en gel) como se explica en los ejemplos. Los valores de Mw/Mn preferidos para la composición de polietileno de la presente invención oscilan entre 15 y 30, más preferentemente entre 20 y 30.

Además, la composición de polietileno de la presente invención tiene, preferentemente, al menos una de las siguientes características adicionales.

20 Mw igual o menor a 300000 g/mol, más preferentemente igual o menor a 250000 g/mol, en particular entre 250000 y 180000 g/mol;

MIP: 1,0 - 2,5 g/10 min.. Más preferentemente 1,5 - 2,5 g/10 min.

El contenido de comonomero entre un 1% y un 3%, preferentemente entre un 1,2% y un 2,5% en peso, respecto del peso total de la composición.

25 El comonomero o los comonomeros presentes en los copolímeros de etileno se seleccionan, generalmente de olefinas que tienen la fórmula $CH_2=CHR$ donde R es un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos son propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1. Un comonomero particularmente preferido es hexeno-1.

En particular, en una realización preferida, la presente composición comprende:

30 A) entre un 40% y un 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (se prefiere el homopolímero) con una densidad igual o mayor a $0,960 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con la ISO 1133, de 20 - 120 g/10 min.;

B) entre un 40% y un 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor MIE menor a un valor MIE de A), preferentemente menor a 0,5 g/10 min.

Las cantidades porcentuales anteriormente mencionadas se proporcionan respecto del peso total de A) + B).

35 La cantidad de comonomero en B) oscila preferentemente entre un 1,5% y un 5 % en peso, respecto del peso total de B).

Como se indicó previamente, la presente composición de polietileno se puede utilizar ventajosamente para producir artículos pequeños mediante moldeo por soplado, particularmente tubos flexibles y plegables.

De hecho, se caracteriza preferentemente por las siguientes propiedades.

La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental medida mediante FNCT $4 \text{ MPa}/80^\circ\text{C} > 35\text{h}$;

40 Relación de hinchamiento $> 175\%$;

Impacto de ranura extensible ($T = -30^\circ\text{C}$) de 70 kJ/m^2 o más;

Ausencia sustancial de geles.

Los detalles de los métodos de ensayo se proporcionan en los ejemplos.

En particular, la composición de polietileno de la invención tiene una adecuación particularmente buena para producir moldeos por soplado pequeños en el proceso de moldeo por soplado, mediante la plastificación, en primer lugar, de la composición de moldeo de polietileno en un extrusor a temperaturas entre 180 y 250°C y posteriormente, su extrusión a través de una tinte en un moldeo por soplado, donde se enfría.

- 5 Los ejemplos preferidos de moldeos por soplado pequeños son aquellos que tienen una capacidad entre 250 y 5000 ml. Como se mencionó previamente, la composición de polietileno de la presente invención se puede procesar por fusión a valores sorprendentemente altos de tasa de cizallamiento, sin someterse a oscilaciones o inestabilidades de flujo.

- 10 Por lo tanto, otra característica preferida de la composición de polietileno de la presente invención es un valor del índice SIC de 1,5 a 3, preferentemente entre 2 y 2,4, donde el índice SIC es el índice de cristalización inducido por cizallamiento, determinado de conformidad con la siguiente relación:

$$\text{índice SIC} = (t_{\text{de inicio, SIC @ 1000}} \times t_{\text{de inicio, reposo}}) / (\text{MIF})$$

donde $t_{\text{inicio,SIC@1000}}$ se mide en segundos y es el tiempo que se necesita para el inicio de la cristalización a una tasa de cizallamiento de 1000 s^{-1} , $t_{\text{de inicio, reposo}}$ se mide en segundos y es el tiempo de inicio de la cristalización a una temperatura de 125°C sin cizallamiento, determinado en modo isotérmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

- 15 Aunque en principio no se conoce una limitación necesaria sobre el tipo de proceso de polimerización y catalizadores que se utilizarán, se ha descubierto que la composición de polietileno de la presente invención se puede preparar mediante un proceso de polimerización de fase gaseosa en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

- 20 Un catalizador Ziegler-Natta comprende el producto de la reacción de un compuesto organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de elementos con un compuesto metálico de transición de grupos 4 a 10 de la tabla periódica de elementos (nueva anotación). En particular, el compuesto metálico de transición se puede seleccionar entre compuestos de Ti, V, Zr, Cr y Hf y es soportado preferentemente en MgCl_2 .

Los catalizadores particularmente preferidos comprenden el producto de la reacción de dicho compuesto organometálico del grupo 1, 2, o 13 de la Tabla periódica de elementos, con un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado en MgCl_2 .

- 25 Los compuestos organometálicos preferidos son los compuestos órgano-Al.

Por lo tanto, en una realización preferida, la composición de polietileno de la presente invención se obtiene utilizando un catalizador para polimerización Ziegler-Natta, más preferentemente un catalizador Ziegler-Natta soportado en MgCl_2 , aún más preferentemente, un catalizador Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción de:

- 30 a) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti y ED de un compuesto donador de electrones soportado en MgCl_2 ;
 b) un compuesto órgano-Al; y opcionalmente,
 c) un compuesto donador de electrones externo ED_{ext} .

Preferentemente en un compuesto a), la relación ED/Ti molar oscila entre 1,5 y 3,5 y la relación molar Mg/Ti es mayor a 5,5, en particular entre 6 y 80.

- 35 Entre los compuestos de titanio adecuados se encuentran los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$, donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno, preferentemente cloro y R^1 es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

El compuesto ED se selecciona generalmente de alcohol, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos, éteres alifáticos, y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 40 Preferentemente, el compuesto ED se selecciona de amidas, ésteres y alcoxisilanos.

Se han obtenido resultados excelentes con el uso de ésteres que se prefieren particularmente como compuesto ED. Los ejemplos específicos de ésteres son los ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y en particular, ésteres de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ de ácidos mono carboxílicos alifáticos como etilacetato, formiato de metilo, etilformiato, metilacetato, propilacetato, i-propilacetato, n-butilacetato, i-butilacetato. Además, se prefieren también los ésteres alifáticos y particularmente, los ésteres alifáticos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, como tetrahidrofurano (THF) o dioxano.

- 45 En el componente catalizador sólido, MgCl_2 es el soporte básico, aún si se puede utilizar una cantidad menor de portadores adicionales. MgCl_2 se puede utilizar como tal u obtenido de compuestos de Mg utilizados como precursores que se pueden

transformar en $MgCl_2$ mediante la reacción con compuestos halogenantes. Se prefiere particularmente el uso de $MgCl_2$ en forma activa, el cual es ampliamente conocido de la bibliografía de patentes como un soporte de los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4,298,718 y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se sabe de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en donde la línea de difracción más intensa que aparece en la referencia de la tarjeta ASTM del espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y se amplía. En el espectro de rayos X de los dihaluros de magnesio preferidos en forma activa, dicha línea más intensa disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos en relación con aquél de la línea más intensa. Particularmente adecuados para la preparación de la composición de polietileno de la presente invención son los catalizadores donde el componente catalizador sólido a) se obtiene poniendo en contacto, en primer lugar, el compuesto de titanio con $MgCl_2$, o un compuesto Mg precursor, opcionalmente en presencia de un medio inerte, y preparando un producto intermedio a') que contiene un compuesto de titanio soportado en $MgCl_2$, cuyo producto intermedio a') entra posteriormente en contacto con el compuesto ED que se agrega a la mezcla de reacción solo o en una mezcla con otros compuestos en la que representa el componente principal, opcionalmente en presencia de un medio inerte.

Con el término «componente principal» pretendemos que dicho compuesto ED sea el componente principal en términos de cantidad molar, respecto de los otros compuestos posibles sin incluir los disolventes o diluyentes inertes utilizados para manipular la mezcla de contacto. El producto tratado con ED se puede someter, posteriormente, a lavados con los disolventes adecuados para recuperar el producto final. Si se necesita, el tratamiento con el compuesto ED deseado se puede repetir una o más veces.

Como se mencionó anteriormente, se puede utilizar un precursor de $MgCl_2$ como compuesto de Mg esencial de inicio. Éste se puede seleccionar, por ejemplo, de un compuesto de Mg de fórmula MgR'_2 donde los grupos R' pueden ser independientemente grupos hidrocarburo C1-C20 opcionalmente sustituidos, grupos OR, grupos OCOR, cloro, en donde R es un grupo hidrocarburo C1-C20 opcionalmente sustituido, con la condición de que los grupos R' no sean simultáneamente cloro. Como precursores también son adecuados los aductos de Lewis entre $MgCl_2$ y las bases de Lewis adecuadas. Una clase particular y preferida está constituida por los aductos de $MgCl_2 (R''OH)_m$ en donde los grupos R'' son grupos hidrocarburo C1-C20, preferentemente, grupos alquilo C1-C10 y m oscila entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,5 y 3 y más preferentemente entre 0,5 y 2. Los aductos de este tipo se pueden obtener, generalmente, mezclando alcohol y $MgCl_2$ en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a una temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se enfría rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan, por ejemplo, en USP 4,469,648, USP 4,399,054, y WO98/44009. Otro método utilizable para la ferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5,100,849 y 4,829,034.

Particularmente interesantes son los aductos de $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$ en donde m oscila entre 0,15 y 1,7 y se obtiene sometiendo los aductos con un contenido de alcohol más alto a una proceso de desalcoholización térmica realizada en un flujo de nitrógeno a temperaturas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor anteriormente mencionado. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

La desalcoholización también se puede llevar a cabo químicamente poniendo en contacto el aducto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos de alcohol.

En general, estos aductos desalcoholizados también se caracterizan por una porosidad (medida con el método de mercurio) debido a poros con un radio de hasta 0,1 μm que oscilan entre 0,15 y 2,5 cm^3/g preferentemente entre 0,25 y 1,5 cm^3/g .

Se prefiere que la reacción de desalcoholización se lleve a cabo simultáneamente con la etapa de reacción que involucra el uso de un compuesto de titanio. Por lo tanto, estos aductos reaccionan con el compuesto $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ (o posiblemente mezclas de estos) mencionado anteriormente, que es preferentemente, tetracloruro de titanio. La reacción con el compuesto de Ti se puede llevar a cabo suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ (generalmente frío). La mezcla se calienta hasta temperaturas que oscilan entre 80 y 130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio se puede realizar una o más veces. Preferentemente, se repite dos veces. También se puede realizar en presencia de un compuesto donador de electrones como se mencionó anteriormente. Al final del proceso, el sólido se recupera mediante separación de la suspensión utilizando métodos convencionales (como por ejemplo, decantamiento y remoción del líquido, filtración, centrifugación) y se puede someter a lavados con disolventes. Aunque los lavados se realizan típicamente con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar más disolventes polares (que tienen por ejemplo una constante dieléctrica más alta) como hidrocarburos halogenados.

Como se mencionó anteriormente, el producto intermedio se pone posteriormente en contacto con el compuesto ED en condiciones que permiten que se fije una cantidad efectiva de donador en el sólido. Debido a la alta versatilidad de este método, la cantidad de donador utilizado puede variar ampliamente. Como ejemplo, se puede utilizar en una relación molar

5 respecto del contenido de Ti en el producto intermedio que oscila entre 0,5 y 20 y preferentemente entre 1 y 10. Aunque no se requiere estrictamente, el contacto se produce, típicamente, en un medio líquido como un hidrocarburo líquido. La temperatura a la que se produce el contacto puede variar dependiendo de la naturaleza de los reactivos. En general, está comprendida en el intervalo entre -10°C y 150°C y preferentemente entre 0° y 120°C. Las temperaturas que ocasionan la descomposición o degradación de cualquier reactivo específico deben evitarse aún si caen en el intervalo generalmente adecuado. También, el tiempo de tratamiento puede variar de acuerdo a otras condiciones como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, concentración, etc. Como una indicación general, esta etapa de contacto puede durar entre 10 minutos y 10 horas, más frecuentemente, entre 0,5 y 5 horas. Si se desea, para aumentar el contenido de donador final, esta etapa se puede repetir una o más veces. Al final de esta etapa, se recupera el sólido mediante separación de la suspensión utilizando los métodos convencionales (por ejemplo, decantamiento y remoción del líquido, filtración, centrifugación) y se puede someter a lavados con disolventes. Aunque los lavados se realizan típicamente con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar disolventes más polares (que tienen por ejemplo una constante dieléctrica más alta) como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

15 Como se mencionó previamente, el componente catalizador sólido se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción, de conformidad con métodos conocidos, con un compuesto organometálico de 1, 2 o 13 de la tabla periódica de elementos, en particular un compuesto de Al-alquilo.

20 El compuesto de Al-alquilo se elige preferentemente de compuestos de trialquil aluminio, como por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$ opcionalmente en mezcla con compuestos de trialquil aluminio.

25 El compuesto donador de electrones externo ED_{ext} utilizado opcionalmente para preparar dichos catalizadores Ziegler-Natta pueden ser iguales o diferentes a ED utilizado en el componente catalizador sólido a). Preferentemente, se selecciona del grupo que consiste de éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y sus mezclas. En particular, se puede seleccionar ventajosamente de éteres alifáticos C2-C20 y en particular éteres cíclicos que tienen, preferentemente, entre 3 y 5 átomos de carbono como tetrahidrofurano y dioxano.

Los ejemplos específicos de los catalizadores Ziegler-Natta anteriormente descritos y de los métodos para su preparación se proporcionan en WO2004106388.

30 El catalizador se puede prepolimerizar de conformidad con técnicas conocidas, produciendo cantidades reducidas de poliolefina, preferentemente, polipropileno o polietileno. La prepolimerización se puede llevar a cabo antes de agregar el compuesto donador de electrones ED, sometiendo el producto intermedio a') a una prepolimerización. Alternativamente, es posible someter el componente catalizador sólido a) a prepolimerización.

La cantidad de prepolímero producido puede ser de hasta 500 g por g de producto intermedio a') o del componente a). Preferentemente, oscila entre 0,5 y 20 por g de producto intermedio a').

35 La prepolimerización se realiza con el uso de un cocatalizador adecuado como compuestos de organoaluminio que también se pueden utilizar en combinación con un compuesto donador de electrones externo como se discutió anteriormente.

Se puede realizar a temperaturas entre 0 y 80°C, preferentemente entre 5 y 70°C en fase líquida o gaseosa.

Se prefieren, particularmente, los catalizadores donde el producto intermedio a') se somete a prepolimerización como se describió anteriormente.

40 Se ha descubierto que mediante el uso del catalizador para polimerización anteriormente descrito, la composición de polietileno de la presente invención se puede preparar en un proceso que comprende las siguientes etapas, en cualquier orden mutuo:

A) polimerización de etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;

45 B) copolimerización de etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno menor a la etapa a);

50 donde en al menos uno de dichos reactores de fase gaseosa, las partículas poliméricas crecientes fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización (elevador) en condiciones de fluidización o transporte rápidas, dejan ese elevador e ingresan en una segunda zona de polimerización (bajantes) a través de la cual fluyen hacia abajo con la acción de gravedad, dejan el bajante y se reintroducen en el elevador, estableciendo una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización.

En la primera zona de polimerización (elevador), se establecen condiciones de fluidización rápidas alimentando una mezcla de gas que comprende una o más olefinas (etileno y comonómeros) a una velocidad mayor que la velocidad de transporte de las partículas poliméricas. La velocidad de dicha mezcla gaseosa está comprendida preferentemente entre 0,5 y 15 m/s, más preferentemente entre 0,8 y 5 m/s. Los términos «velocidad de transporte» y «condiciones de fluidización rápida» son conocidos en la técnica; para obtener una definición ver, por ejemplo, "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

En la segunda zona de polimerización (bajante), las partículas poliméricas fluyen con la acción de gravedad en una forma compactada, para alcanzar los valores de densidad altos del sólido (masa de polímero por volumen del reactor) que alcanzan la densidad a granel del polímero.

En otras palabras, el polímero fluye verticalmente hacia abajo a través del bajante en un flujo de pistón (modo de flujo empaquetado) para que únicamente pequeñas cantidades de gas sean arrastradas entre las partículas poliméricas.

Dicho proceso permite obtener de la etapa a) un polímero de etileno con un peso molecular menor al copolímero de etileno obtenido de la etapa b).

Preferentemente, la polimerización de etileno para producir un polímero de etileno de peso molecular relativamente bajo (etapa a) se realiza corriente arriba de la copolimerización de etileno con un comonómero para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto (etapa b). Para ello, en la etapa a) se coloca una mezcla gaseosa que comprende etileno, hidrógeno y gas inerte en un primer reactor de fase gaseosa, preferentemente un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa. La polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador Ziegler-Natta previamente descrito. Preferentemente, no se agrega comonómero al primer reactor de fase gaseosa y se obtiene un homopolímero de etileno altamente cristalino en la etapa a). Sin embargo, se puede colocar una cantidad mínima de comonómero con la condición de que el grado de polimerización en la etapa a) se limite para que la densidad del polímero de etileno obtenido en la etapa a) no sea menor a 0,960 g/cm³.

El hidrógeno se coloca en una cantidad que depende del catalizador específico utilizado y, en cualquier caso, adecuado para obtener en la etapa a) un polímero de etileno con un índice de flujo de fusión MIE entre 20 y 120 g/10 min. Para obtener el intervalo de MIE anteriormente mencionado, en la etapa a) la relación molar de hidrógeno/etileno oscila en forma indicativa entre 1,5 y 3, la cantidad de monómero de etileno oscila entre un 6% y un 20% en volumen, preferentemente entre un 10% y un 15% en volumen, sobre la base del volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. La porción restante de la mezcla de alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonómeros, de haber. Los gases inertes que son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de nitrógeno o hidrocarburos saturados, dentro de los cuales el más preferido es propano.

La temperatura de funcionamiento en el reactor de etapa a) se selecciona entre 50 y 120°C, preferentemente entre 65 y 100°C, mientras que la presión de funcionamiento oscila entre 0,5 y 10 MPa, preferentemente entre 2,0 y 3,5 MPa.

En una realización preferida, el polímero de etileno obtenido en la etapa a) representa entre un 40% y un 60% en peso del polímero de etileno total producido en el proceso general, es decir, en el primer reactor y en el segundo reactor conectados en serie.

El polímero de etileno que viene de la etapa a) y el gas arrastrado pasan posteriormente a través de una etapa de separación de sólido/gas, para evitar que la mezcla gaseosa que viene del primer reactor de polimerización ingrese en el reactor de la etapa b) (segundo reactor de polimerización de fase gaseosa). Dicha mezcla gaseosa puede volver al primer reactor de polimerización, mientras que el polímero de etileno separado se coloca en el reactor de la etapa b). Un punto adecuado de alimentación del polímero en el segundo reactor es en la parte de conexión entre el bajante y el elevador, donde la concentración sólida es particularmente baja, para que las condiciones de flujo no se vean afectadas negativamente.

La temperatura de funcionamiento en etapa b) oscila entre 65° y 95°C y la presión oscila entre 1,5 y 4,0 MPa. El segundo reactor de fase gaseosa tiene por objeto producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto mediante la copolimerización con uno o más comonómeros. Además, para ampliar la distribución del peso molecular del polímero de etileno final, el reactor de etapa b) puede funcionar convenientemente estableciendo distintas condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno en el elevador y en el bajante.

Para ello, en la etapa b), se puede evitar que la mezcla gaseosa que arrastra las partículas poliméricas y proviene del elevador ingrese, total o parcialmente, en el bajante, para obtener dos zonas de composición gaseosa diferente. Esto se puede lograr colocando una mezcla gaseosa y/o líquida en el bajante a través de una línea colocada en un punto adecuado del bajante, preferentemente en la parte superior de este. Dicha mezcla gaseosa y/o líquida debería tener una composición adecuada, diferente de la composición de la mezcla gaseosa presente en el elevador. El flujo de dicha mezcla gaseosa y/o líquida se puede regular para que se genere un flujo corriente arriba del gas contra corriente del flujo de la partícula

polimérica, particularmente en la parte superior de esta, actuando como barrera a la mezcla de gas arrastrada entre las partículas poliméricas que provienen del elevador. En particular, es ventajoso colocar una mezcla con bajo contenido de hidrógeno para producir una fracción polimérica de peso molecular más alto en el bajante. Se pueden colocar uno o más comonómeros en el bajante de etapa b), opcionalmente junto con etileno, propano y otros gases inertes.

- 5 La relación molar de hidrógeno/etileno en el bajante de etapa b) está comprendida entre 0,05 y 0,3, la concentración de etileno oscila entre un 1% y un 20%, preferentemente entre un 3% y un 10% en volumen, la concentración de comonómero oscila entre un 0,5% y un 2% en volumen, sobre la base del volumen total de gas presente en dicho bajante. El resto es propano o gases inertes similares. Dado que hay una concentración molar muy baja de hidrógeno en el bajante, al llevar a cabo el proceso de la presente invención, es posible enlazar una cantidad relativamente alta de comonómero con la fracción de polietileno de peso molecular alto.

Las partículas poliméricas que provienen del bajante se reintroducen en el elevador de la etapa b).

- 15 Como las partículas poliméricas siguen reaccionando y no se coloca más comonómero en el elevador, la concentración de dicho comonómero cae a un intervalo entre un 0,1% y un 1% en volumen, sobre la base del volumen total de gas presente en dicho elevador. En la práctica, el contenido de comonómero es controlado para obtener la densidad deseada del polietileno final. En el elevador de la etapa b), la relación molar de hidrógeno/etileno oscila entre 0,1 y 0,6, la concentración de etileno oscila entre un 5% y un 15% en volumen sobre la base del volumen total de gas presente en dicho elevador. El resto es propano u otros gases inertes.

En WO9412568 se proporcionan más detalles del proceso de polimerización anteriormente descrito.

- 20 Además del polietileno, la composición de polietileno de la invención puede comprender aditivos adicionales. Dichos aditivos son, por ejemplo, estabilizadores térmicos, antioxidantes, amortiguadores de UV, estabilizadores de luz, desactivadores de metal, compuestos de descomposición de peróxido, coestabilizadores básicos, en cantidades de hasta un 10% en peso, preferentemente de hasta un 5% en peso y también rellenos, materiales reforzantes, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, retardantes de llama, agentes espumantes antiestáticos, o combinaciones de estos en cantidades totales de hasta un 50% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla.
- 25 Los siguientes ejemplos se dan a modo ilustrativo, sin limitar, la presente invención.

EJEMPLOS

Salvo que se indique lo contrario, los siguientes métodos de ensayo se utilizan para determinar las propiedades informadas en la descripción detallada y en los ejemplos.

- Densidad

- 30 Determinada de conformidad con la ISO 1183 a 23°C.

- Determinación de la distribución de peso molecular

- 35 La determinación de las distribuciones de masa molar y M_n , M_w , M_z y M_w/M_n medios derivados de ellas se realizó mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura utilizando un método descrito en ISO 16014-1, -2, -4, publicaciones de 2003. Los detalles de conformidad con las normas ISO mencionadas son los siguientes: 1,2,4-Triclorobenceno (TCB) disolvente, temperatura del aparato y soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo IR-4 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), para uso con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente pre-columna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 (Showa Denko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Muenchen, Alemania) conectadas en serie. El disolvente se destiló al vacío en nitrógeno y se estabilizó con un 0,025% en peso de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol. El caudal utilizado fue de 1 ml/min., la inyección fue de 500µl y la concentración polimérica osciló entre 0,01 % < conc. < 0,05% p/p. La calibración del peso molecular se estableció utilizando estándares de poliestireno monodisperso (PS) de Polymer Laboratories (actualmente, Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el intervalo de 580g/mol hasta 11600000g/mol y adicionalmente con hexadecano. La curva de calibración se adaptó posteriormente a polietileno (PE) mediante el método universal de calibración (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., & in J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Los parámetros de Mark-Houwink utilizados para el presente fueron para PS: $k_{PS}= 0,000121$ dl/g, $\alpha_{PS}=0,706$ y para PE $k_{PE}= 0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0,725$, válidos en TCB a 135°C. El registro, la calibración y el cálculo de datos se realizaron utilizando NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania) respectivamente.

- Ensayo de cristalización inducido por cizallamiento

5 Este método se utiliza para determinar el tiempo de inicio de la cristalización inducida por cizallamiento (SIC) del polímero, $t_{\text{de inicio, SIC}}$. Las muestras se presionaron por fusión a 200°C, durante 4 minutos, en 200 bar en una prensa de laboratorio en placas de 1 mm de espesor. Las muestras en disco se cortaron con un diámetro de 25 mm. Las muestras se insertan en el reómetro de cizallamiento oscilatorio placa-placa. Se utilizó un reómetro rotativo Physica MCR 301 de AntonPaar.

10 La muestra se fundió posteriormente dentro de la geometría de ensayo a 190°C durante 4 minutos, se enfrió con ~10K/min a la temperatura de ensayo, $T = 125^\circ\text{C}$, y se recoció durante 5 minutos. Posteriormente, se aplicó una cizalla estable a una tasa de cizalla constante y se monitoreó la viscosidad de cizallamiento como una función del tiempo. El experimento se repitió aplicando cada vez una tasa de cizalla diferente que osciló entre 0,05 y 0,5 s^{-1} . El tiempo de inicio para SIC, $t_{\text{de inicio, SIC}}$, se tomó al punto en el que la viscosidad ha aumentado a un 50% de su valor de estado estable $\eta@125^\circ\text{C}$. El valor de estado estable es el promedio de la viscosidad de fusión de cizalla estable medido a una temperatura específica.

El diagrama de $\log t_{\text{de inicio, SIC}}$ vs. registro de tasa de cizalla proporciona una función lineal (del tipo $y=Ax+B$) que se extrapola a una tasa de cizalla de 1000 s^{-1} (relevante al proceso) para determinar el valor de $t_{\text{de inicio, SIC}}@1000$.

15 El índice SIC se calcula posteriormente de conformidad con la siguiente relación:

$$\text{Índice SIC} = (t_{\text{de inicio, SIC}}@1000 \times t_{\text{de inicio, reposo}}) / (\text{MIF})$$

$t_{\text{de inicio, reposo}}$ (en segundos) es el inicio de la cristalización a 125°C en condiciones de reposo, es decir, sin cizalla, medida en modo isotérmico en un aparato de calorimetría diferencial de barrido, DSC; como se explica a continuación.

20 MIF es el índice de flujo de fusión (g/10min.) medido a $T = 190^\circ\text{C}$ con una carga de 21,6 kg de conformidad con la ISO 1133.

Se describe el mismo protocolo en los siguientes documentos.

I. Vittorias, Correlation among structure, processing and product properties, Würzburger Tage 2010, Wolfgang Kunze TA Instruments, Alemania.

25 Wo DL, Tanner RI (2010), The impact of blue organic and inorganic pigments on the crystallization and rheological properties of isotactic polypropylene, Rheol. Acta 49, 75.

Derakhshandeh M., Hatzikiriakos S. G., Flow-induced crystallization of high-density polyethylene: the effects of shear and uniaxial extension, Rheol. Acta, 51, 315-327, 2012.

- DSC isotérmico

30 $t_{\text{de inicio, reposo}}$, el tiempo de inicio cuando no se aplica deformación a 125°C se determinó mediante el método iso-DSC (calorimetría diferencial de barrido isotérmico). Se mide a 125°C en instrumentos TA Q2000 DSC. La determinación de $t_{\text{de inicio, reposo}}$ se realizó utilizando el software comercialmente disponible TA Universal Analysis 2000. La preparación y configuración de la muestra cumplió con DIN EN ISO 11357-1:2009 e ISO 11357-3:1999.

- Viscosidad de cizalla compleja

Medida a una frecuencia angular de 0,02 rad/s y 190°C de la siguiente manera:

35 Las muestras se presionaron por fusión durante 4 minutos a 200°C y 200 bar en placas de un espesor de 1mm. Las muestras en disco de un diámetro de 25 mm se estamparon e insertaron en el reómetro, el cual se pre-calentó a 190°C. La medición se puede realizar utilizando un reómetro rotatorio comercialmente disponible. Aquí se utilizó Anton Paar MCR 300, con una geometría de placa-placa. Se realizó un llamado barrido de frecuencia (después de 4 minutos de recocer la muestra a la temperatura de medición) a $T = 190^\circ\text{C}$, en amplitud de tensión constante de un 5%, midiendo y analizando la respuesta a la tensión del material en el intervalo de las frecuencias de excitación ω entre 670 y 0,02 rad/s. El software básico estandarizado se utilizó para calcular las propiedades reológicas, es decir, el módulo de almacenamiento, G' , el módulo de pérdida, G'' , la fase de latencia δ ($=\arctan(G''/G')$) y la viscosidad compleja, η^* , como una función de la frecuencia aplicada, a saber $\eta^*(\omega) = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2}/\omega$. El valor de este último en una frecuencia aplicada ω de 0,02 rad/s fue $\eta(0,02)$.

- Índice del caudal

45 Determinado de conformidad con la ISO 1133 a 190°C con la carga específica.

- Índice de ramificación de cadena larga (LCBI)

El índice LCB corresponde al factor de ramificación g' , medido para un peso molecular de 10^6 g/mol. El factor de ramificación g' , que permite determinar las ramificaciones de cadena larga a Mw alto, se midió mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) acoplada con la dispersión de luz láser a múltiples ángulos (MALLS), como se describe a continuación. El parámetro g' es la relación del radio al cuadrado promedio de giro medido y el radio de un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular. Las moléculas lineales muestran g' de 1, mientras que los valores menores a 1 indican la presencia de LCB. Los valores de g' como una función del peso molecular, M, se calcularon a partir de la siguiente ecuación:

$$g' M = \langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra, M}} / \langle Rg^2 \rangle_{\text{ref. lineal, M}}$$

10 Donde $\langle Rg^2 \rangle_{\text{M}}$ es el radio al valor cuadrático medio de giro para la fracción del peso molecular M.

El radio de giro para cada fracción se eluyó de GPC (como se describió anteriormente pero con un caudal de 0,6 ml/min y una columna rellena con partículas de $30\mu\text{m}$) se midió analizando la dispersión de luz a diferentes ángulos. Por lo tanto, de esta configuración de MALLS es posible determinar el peso molecular M y $\langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra, M}}$ y definir g' a un M medido = 10^6 g/mol. $\langle Rg^2 \rangle_{\text{ref. lineal, M}}$ se calculó mediante la relación establecida entre el radio de giro y el peso molecular para un polímero lineal en solución (Zimm y Stockmayer WH 1949)) y se confirmó mediante la medición de una referencia de PE lineal con el mismo aparato y metodología descritos.

Se describe el mismo protocolo en los siguientes documentos.

Zimm BH, Stockmayer WH (1949) The dimensions of chain molecules containing branches and rings. J Chem Phys 17

Rubinstein M., Colby RH. (2003), Polymer Physics, Oxford University Press

20 - Contenido de comonomero

El contenido de comonomero se determinó mediante IR de conformidad con ASTM D 6248 98, utilizando un espectrómetro FT-IR Tensor 27 de Bruker, calibrado con un modelo quimiométrico para determinar las cadenas laterales de etilo o butilo en PE para buteno o hexeno como comonomero, respectivamente. El resultado se comparó con el contenido de comonomero estimado derivado del balance de masa del proceso de polimerización y coincidió.

25 - Relación de hinchamiento

La relación de hinchamiento de los polímeros estudiados se midió utilizando un reómetro capilar, Göttfert Rheotester2000 y Rheograph25, at T = 190°C , equipado con un tinte comercial 30/2/2/20 (longitud total 30 mm, longitud activa=2 mm, diámetro = 2 mm, L/D=2/2 y ángulo de entrada de 20°) y un dispositivo óptico (láser-diodo de Göttfert) para medir el grosor de hebra extruido. La muestra se fundió en barril capilar a 190°C durante 6 minutos y se extruyó con una velocidad de pistón que corresponde a un índice de cizallamiento resultante en la tinte de 1440 s^{-1} . El material extruido se cortó (mediante un dispositivo de corte automático de Göttfert) a una distancia de 150 mm de la salida de la tinte, en el momento en que el pistón alcanzó una posición de 96 mm desde la salida de la tinte. El diámetro del material extruido se midió con el láser-diodo a una distancia de 78 mm desde la salida de la tinte, como una función del tiempo: El valor máximo corresponde a D_{extruido} . La relación de hinchamiento se determinó a partir del siguiente cálculo:

$$35 \quad (D_{\text{extruido}} - D_{\text{die}}) 100 \% / D_{\text{die}}$$

Donde D_{die} es el diámetro correspondiente a la salida de la tinte, medido con láser-diodo.

- Ensayo de impacto de ranura extensible

La resistencia al impacto extensible se determinó utilizando ISO 8256:2004 con muestras de doble ranura del tipo 1 de conformidad con el método A. Las muestras de ensayo (4 x 10 x 80 mm) se cortaron de la lámina moldeada de compresión, la cual ha sido preparada de conformidad con los requisitos de la ISO 1872-2 (tasa de enfriamiento promedio 15 K/min y alta presión durante la fase de enfriamiento). Las muestras de ensayo se cortaron en dos lados con una ranura V de 45° . La profundidad fue de $2 \pm 0,1$ mm y el radio de curvatura en el hundimiento de la ranura de $1,0 \pm 0,05$ mm. La longitud libre entre los agarres fue de 30 ± 2 mm. Antes de la medición, todas las muestras de ensayo se acondicionaron a una temperatura constante de -30°C durante un período de 2 a 3 horas. El procedimiento para las mediciones de la resistencia al impacto extensible que incluye corrección de energía con posterioridad al método A se describe en ISO 8256.

- Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de conformidad con el ensayo de fluencia (FNCT)

5 La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de las muestras poliméricas se determinó de conformidad con el estándar internacional ISO 16770 (FNCT) en una solución de tensioactivo acuoso. Se ha preparado una lámina de 10 mm de espesor moldeada por compresión a partir de la muestra polimérica. Las barras con perfil cuadrado (10x10x100 mm) se cortaron utilizando una cuchilla de afeitar en cuatro lados perpendicularmente a la dirección de la tensión. Se utilizó un dispositivo de corte descrito en M. Fleissner in Kunststoffe 77 (1987), pp. 45 para el corte agudo con una profundidad de 1,6 mm. La carga aplicada se calculó a partir de la fuerza tensora dividida por el área de ligamento inicial. El área de ligamento es el área restante = al área transversal total de la muestra menos el área de corte. Para la muestra de FNCT: $10 \times 10 \text{ mm}^2 - 4 \text{ veces el área de corte trapezoidal} = 46,24 \text{ mm}^2$ (la sección transversal restante para el proceso de falla / propagación del agrietamiento). La muestra de ensayo se cargó con condición estándar sugerida por la ISO 16770 con una carga constante de 4 MPa a 80°C en un 2% (en peso) de solución acuosa de tensioactivo no iónico ARKOPAL N100. Se detectó el tiempo hasta la ruptura de la muestra de ensayo.

- aCN charpy

15 La determinación de la tenacidad de la fractura mediante un método interno en barras de ensayo que miden 10 x 10 x 80 mm que han sido extraídas de una lámina moldeada por compresión con un espesor de 10 mm. Seis de estas barras de ensayo se cortaron en el centro utilizando una cuchilla de afeitar en el dispositivo de corte mencionado anteriormente para FNCT. La profundidad del corte es de 1,6 mm. La medición se realizó sustancialmente de conformidad con el método de medición Charpy de conformidad con ISO 179-1 con muestras de ensayo modificadas y geometría de impacto modificada (distancia entre soportes). Todas las muestras de ensayo se acondicionaron a la temperatura de medición de -30°C durante un período de entre 2 y 3 horas. Posteriormente, se colocó una muestra de ensayo sin demora en el soporte de una máquina de ensayo de impacto de conformidad con ISO 179-1. La distancia entre los soportes es de 60 mm. La caída del martillo 2 j es impulsada por el ángulo de caída que se fija a 160°C, la longitud del péndulo a 225 mm y la velocidad de impacto a 2,93 m/s. El valor de la tenacidad de la fractura se expresa en kJ/m^2 y está dada por el cociente de la energía de impacto consumida y el área transversal inicial en la ranura, aCN. Solo se pueden utilizar los valores para la fractura completa y se puede utilizar la fractura de bisagra en este caso como base para un significado común (ver sugerencia por ISO 179-1).

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 y 2- Configuración del proceso

30 En el Ejemplo 1 el proceso de la invención se llevó a cabo en condiciones continuas en una planta que comprende dos reactores de fase gaseosa conectados en serie, como se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 1

El componente catalizador sólido se preparó como se describe en el Ejemplo 15 de WO2004106388.

Polimerización

35 Se colocaron 18g/h del componente catalizador sólido prepolimerizado preparado como se describió anteriormente, utilizando 5 kg/h de propano líquido, en un aparato de precontacto, en donde se dosificó trietilaluminio (TEA) La relación de peso entre el alquilaluminio y el componente catalizador sólido fue de 3:1. La etapa de precontacto se llevó a cabo bajo agitación a 50°C con un tiempo de residencia de 120 minutos.

40 El catalizador ingresó en el primer reactor de polimerización de fase gaseosa 1 de la Figura 1 mediante la línea 10. En el primer reactor, se polimerizó etileno utilizando H_2 como regulador del peso molecular y en presencia de propano como diluyente inerte. Se colocaron 40 kg/h de etileno y 130 g/h de hidrógeno en el primer reactor mediante la línea 9. No se colocó comonomero en el primer reactor.

La polimerización se realizó a una temperatura de 80°C y a una presión de 2,9 MPa. El polímero obtenido en el primer reactor se descargó en forma discontinua mediante la línea 11, se separó del gas en el separador de gas/sólido 12, y se reintrodujo en el segundo reactor de fase gaseosa mediante la línea 14.

45 El polímero producido en el primer reactor tuvo un índice de fusión MIE de aproximadamente 80 g/10 min y una densidad de $0,968 \text{ kg/dm}^3$.

50 El segundo reactor se puso en funcionamiento en condiciones de polimerización de aproximadamente 84°C y una presión de 2,5 MPa. Se introdujeron 10 kg/h de etileno, 0,5 g/h de hidrógeno y 1,8 kg/h de 1-hexeno en el bajante 33 del segundo reactor mediante la línea 46. En el sistema de reciclaje se colocaron 5 kg/h de propano, 31 kg/h de etileno y 5 g/h de hidrógeno a través de la línea 45.

- Para ampliar la distribución del peso molecular del polímero de etileno final, el segundo reactor se puso en funcionamiento estableciendo distintas condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno en el elevador 32 y en el bajante 33. Esto se logró colocando mediante la línea 52, 330 kg/h de una corriente líquida (barrera líquida) en la parte superior del bajante 33. Dicha corriente líquida tiene una composición adecuada diferente de la composición de la mezcla gaseosa presente en el elevador. Estas diferentes concentraciones de monómeros e hidrógeno en el elevador, el bajante del segundo reactor y la composición de la barrera líquida se indican en la Tabla 1. La corriente líquida de la línea 52 proviene de la etapa de condensación en el condensador 49, en condiciones de trabajo de 48°C y 2,5 MPa, donde una parte del flujo de reciclaje se enfrió y parcialmente condensó. Como se muestra en la figura, se colocaron un recipiente de separación y una bomba, en el orden, hacia abajo del condensador 49. El polímero final se descargó de forma discontinua mediante la línea 54.
- 5
- 10 El proceso de polimerización en el segundo reactor produjo fracciones de polietileno de peso molecular relativamente alto. En la Tabla 1, se especifican las propiedades del producto final. Se puede ver que el índice de fusión del producto final disminuye en comparación con la resina de etileno producida en el primer reactor, lo que muestra la formación de fracciones de alto peso molecular en el segundo reactor.
- 15 El primer reactor produjo alrededor de un 48% en peso (% en peso dividido) de la cantidad total de la resina de polietileno final producida por el primer reactor y el segundo reactor. A la vez, el polímero obtenido es dotado con una distribución de peso molecular relativamente amplia como se ve en la relación MIF/MIP igual a 19.

Ejemplo comparativo 1

El polímero de este ejemplo comparativo es la composición de polietileno de Ziegler-Natta, disponible en el mercado con el nombre comercial *Hostalen* GF 4750 (Basell).

20 Ejemplo comparativo 2

El polímero de este ejemplo comparativo es la composición de polietileno de Cr, disponible en el mercado con el nombre comercial *Lupolen* 5021DX (Basell).

Tabla 1

	Ej. 1	Comp. 1	Comp. 2
Condiciones de funcionamiento primer reactor			
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄	2,1	-	-
% de C ₂ H ₄	11,6	-	-
División (% en peso)	48/52	-	-
Condiciones de funcionamiento del segundo reactor			
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ en elevador	0,26	-	-
% de C ₂ H ₄ en elevador	10,3	-	-
% de C ₆ H ₁₂ en elevador	0,75	-	-
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ en el bajante	0,12	-	-
% de C ₂ H ₄ en bajante	2	-	-
% de C ₆ H ₁₂ bajante	1	-	-
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ en barrera	0,027	-	-
% de C ₂ H ₄ en barrera	5,9	-	-
% de C ₆ H ₁₂ en barrera	1,35	-	-
Propiedades del polímero final			
MIP [5 kg] (g/10 min.)	1,8	1,45	1,07

ES 2 625 388 T3

MIF [21,6 kg] (g/10 min.)	33,3	27,8	19,7
MIF/MIP	18,6	19,2	18,4
Densidad (g/cm ³)	0,950	0,950	0,949
Mw [g/mol]	224085	238487	199112
Mz [g/mol]	1215480	3078539	1096980
Mw/Mn	24	20,41	12,2
LCBI	0,69	0,81	0,99
IR del contenido de comonómero [% en peso]	1,9 (C ₆ H ₁₂)	1,1 (C ₄ H ₈)	1,1 (C ₆ H ₁₂)
Índice SIC	2,2	-	-
Éta (0.02)	30570	56700	59800
Relación de hinchamiento (%)	182	190	227
Impacto de ranura extensible T = -30°C [kJ/m ²]	78	79	102
aCN charpy, T = -30°C [kJ/m ²]	6	6	6,3
FNCT* 4 MPa/80°C (horas)	40	6,3	5,68
Notas: C ₂ H ₄ = etileno; C ₄ H ₈ = buteno; C ₆ H ₁₂ = hexeno; *solución acuosa de un 2% de Arkopal N100			

REIVINDICACIONES

1. La composición de polietileno que tiene las siguientes características:
- 1) densidad entre más de 0,948 y 0,955 g/cm³, preferentemente entre 0,949 y 0,954 g/cm³, determinada de conformidad con la ISO 1183 a 23°C;
- 5 2) relación MIF/MIP de 12 a 25, en particular de 15 a 23, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con carga de 21,60 kg, y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con la ISO 1133;
- 3) MIF de 25 a 40 g/10 min., preferentemente de 30 a 35 g/10 min., en particular de 31 a 35 g/10 min.;
- 10 4) Mz de 1000000 a 2000000 g/mol, preferentemente de 1000000 a 1500000 g/mol, más preferentemente de 1000000 a 1450000 g/mol;
- 5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, igual o mayor a 0,55, preferentemente igual o mayor a 0,60;
- donde LCBI es la relación del radio al cuadrado medio de giro medido Rg, medido por GPC-MALLS, y el radio al cuadrado medio de giro para PE lineal que tiene el mismo peso molecular.
2. La composición de etileno de la reivindicación 1, que tiene, además:
- 15 6) eta (0,02) de 25.000 a 35.000 Pa.s, preferentemente de 28.000 a 33.000 Pa.s.;
- donde eta (0,02) es la viscosidad de cizallamiento compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con un cizallamiento oscilatorio dinámico en un reómetro rotatorio de placa a placa a una temperatura de 190°C.
3. La composición de polietileno de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 que consiste de o comprende uno o más copolímeros de etileno.
- 20 4. La composición de polietileno de la reivindicación 3, que tiene un contenido de comonómero entre un 1% y un 3%, preferentemente entre un 1,2% y un 2,5%.
5. La composición de polietileno de las reivindicaciones 1 a 3, que se obtiene utilizando un catalizador para polimerización Ziegler-Natta.
- 25 6. La composición de polietileno de la reivindicación 5, donde el catalizador para polimerización Ziegler-Natta comprende el producto de reacción de:
- a) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado en MgCl₂, donde dicho compuesto se obtiene mediante el contacto del compuesto de titanio con MgCl₂, o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en presencia de un medio inerte, obteniendo un producto intermedio a'), posteriormente sometiendo a') a la prepolimerización y contacto con un compuesto donador de electrones;
- 30 b) un compuesto órgano-Al; y opcionalmente,
- c) un compuesto donador de electrones externo.
7. La composición de polietileno de la reivindicación 1 que tiene, al menos una de las siguientes características adicionales:
- 35 - Mw igual o menor a 300000 g/mol, preferentemente igual o menor a 250000 g/mol, en particular entre 250000 y 180000 g/mol;
- Mw/Mn de 15 a 30, preferentemente de 20 a 30;
- MIP: 1,0 - 2,5 g/10 min, preferentemente 1,5 - 2,5 g/10 min;
- Índice SIC de 1,5 a 3, preferentemente de 2 a 2,4;
- donde el índice SIC es el índice de cristalización inducido por cizallamiento, determinado de conformidad con la siguiente relación:
- 40

$$\text{índice SIC} = (t_{\text{de inicio, SIC @ 1000}} \times t_{\text{de inicio, reposo}}) / (\text{MIF})$$

donde $t_{\text{de inicio, SIC@1000}}$ se mide en segundos y es el tiempo que se necesita para el comienzo de la cristalización a una tasa de cizallamiento de 1000 s^{-1} , $t_{\text{de inicio, reposo}}$ se mide en segundos y es el tiempo de inicio de la cristalización a una temperatura de 125°C sin cizallamiento, determinado en modo isotérmico por calorimetría diferencial de barrido .

8. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que comprende:

- 5 A) entre un 40% y un 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o mayor a $0,960 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con la ISO 1133, de 20 - 120 g/10 min.;
- B) entre un 40% y un 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor MIE menor a un valor MIE de A), preferentemente menor a 0,5 g/10 min.
- 10 9. Artículos fabricados que comprenden la composición de polietileno de la reivindicación 1.
10. Artículos fabricados de conformidad con la reivindicación 9, en la forma de artículos moldeados por soplado, que tienen una capacidad entre 250 y 5000 ml.
11. El proceso para preparar la composición de polietileno de la reivindicación 1, donde todas las etapas de polimerización se llevan a cabo en presencia de un catalizador para polimerización Ziegler-Natta soportado en MgCl_2 .
- 15 12. El proceso de la reivindicación 11, que comprende las siguientes etapas, en orden mutuo:
- A) polimerización de etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;
- B) copolimerización de etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno menor a la etapa a);
- 20 donde en al menos uno de dichos reactores de fase gaseosa, las partículas de polímero crecientes fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización en condiciones de fluidización o transporte rápidas, dejan ese elevador e ingresan en una segunda zona de polimerización a través de la cual fluyen hacia abajo con la acción de gravedad, dejan la segunda zona de polimerización y se reintroducen en la primera zona de polimerización, estableciendo una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización.

25

Fig. 1

