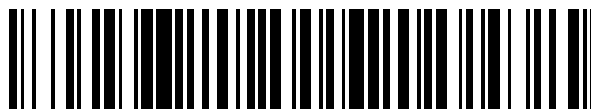


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 252**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2014** **PCT/EP2014/077547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015** **WO15086813**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014** **E 14816206 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 3080168**

54 Título: **Procedimiento de varias etapas para producir composiciones de polietileno**

30 Prioridad:

13.12.2013 EP 13197040

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

01.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TUPE, RAVINDRA;
AHO, JANI;
VAHTERI, MARKKU;
NOOPILA, TUOMAS y
KELA, JARMO**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 652 252 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

Procedimiento de varias etapas para producir composiciones de polietileno

5 Sector de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de polímeros de etileno. Especialmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polímeros de etileno multimodales, en el que el procedimiento comprende la polimerización de etileno en tres etapas de polimerización. Además, la presente invención se refiere a copolímeros de etileno multimodales producidos mediante el procedimiento y a la utilización de tales copolímeros para la fabricación de películas.

Técnica anterior y problemas a resolver

Se conoce la producción de copolímeros de etileno adecuados para la producción de películas mediante copolimerización de etileno en dos etapas de polimerización, por ejemplo a partir del documento EP-A-691367, que da a conocer copolímeros de etileno bimodales producidos en dos reactores de lecho fluido. El documento no da a conocer una tercera etapa de polimerización ni el contenido de polímero soluble en heptano.

Asimismo, el documento EP-A-773258 da a conocer mezclas de resinas de LLDPE bimodal con LLDPE unimodal. El LLDPE bimodal preferentemente tiene una densidad de 0,91 a 0,930 g/cc, un HLMI de 45 a 145 g/10 min y un índice de fluidez de HLMI/MI de 50 a 150 (página 5, líneas 38-42). El ejemplo da a conocer una densidad de 0,921 g/cc, HLMI de 122 g/10 min y HLMI/MI de 99.

El documento WO-A-97/50093 da a conocer resinas de LLDPE bimodal adecuadas para el aislamiento de cables. En los ejemplos, da a conocer un copolímero E que se informó que era un LLDPE bimodal que tenía una densidad de 0,913 g/cc, MI de 0,6 g/10 min y HLMI de 50 g/10 min. El documento no dice nada en cuanto al procedimiento de fabricación.

El documento EP-A-2067799 da a conocer resinas de LLDPE multimodal que se han producido en dos etapas de polimerización en un bucle y un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador modificado con ligando.

El documento EP-A-2228394 da a conocer polímeros de LLDPE producidos en dos etapas de polimerización utilizando un catalizador de múltiples componentes que comprende compuestos de titanio y vanadio. El documento da a conocer que es posible incluir etapas de polimerización adicionales, tales como una tercera y una cuarta etapa de polimerización que se llevan a cabo, preferentemente, en fase gaseosa. No obstante, no revela la naturaleza de los polímeros producidos en tales etapas e ilustra solamente la polimerización en dos etapas. Adicionalmente, el documento no da a conocer la cantidad de polímero soluble.

El documento EP-A-2186833 da a conocer una polimerización de tres etapas en una secuencia de reactor en cascada de dos reactores de bucle, seguidos de un reactor de fase gaseosa. En la primera etapa, un polímero que tiene un MFR₂, preferentemente, de 200 a 1.000 g/10 min y una densidad de, preferentemente, 945 a 978 kg/m³. El polímero producido en la segunda etapa tenía un MFR₂ de, preferentemente, 200 a 1.000 g/10 min y una densidad, preferentemente, de 945 a 978 kg/m³. El polímero final tenía un MFR₂₁, preferentemente, de 5 a 30 g/10 min y una densidad, preferentemente, de 940 a 970 kg/m³. Los polímeros producidos en la primera y segunda etapas tenían el mismo MFR₂. En el procedimiento ilustrado, los polímeros producidos en las dos primeras etapas eran homopolímeros y las resinas finales tenían un MFR₅ de 0,2 a 0,4 g/10 min y una densidad de aproximadamente 955 kg/m³. El documento WO-A-2006/066952 da a conocer un procedimiento para la producción de polietileno lineal de baja densidad bimodal que tiene una densidad de 903 a 920 kg/m³ mediante copolimerización de etileno y un comonomero de alfa-olefina en dos etapas de polimerización en presencia de un catalizador de metaloceno.

En vista de la técnica anterior, sigue existiendo un problema para la producción de polímeros de LLDPE con una densidad baja y que puedan extruirse para obtener películas que tengan buenas propiedades de sellado, propiedades ópticas y propiedades mecánicas con un rendimiento elevado.

Características de la invención

Tal como se ve a partir de un aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para producir copolímeros de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador de la polimerización, teniendo el copolímero una densidad de 906 a 920 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₅ medido a 190°C bajo 5 kg de carga de 0,5 a 5,0 g/10 min en tres etapas de polimerización, que comprende las etapas de

- copolimerización de etileno y una primera alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una primera etapa de polimerización en presencia del catalizador de polimerización para producir un primer copolímero de etileno que tiene una densidad de 945 a 955 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₂ medido a 190°C bajo 2,16 kg de carga de 150 a 1.000 g/10 min;

- copolimerización de etileno y la primera alfa-olefina en una segunda etapa de polimerización en presencia del primer copolímero de etileno para producir una primera mezcla de copolímeros que comprende el primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno, teniendo la primera mezcla de copolímeros una densidad de 945 a 955 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₂ de 150 a 1.000 g/10 min;

- copolimerización de etileno y una segunda alfa-olefina en una tercera etapa de polimerización en presencia de la primera mezcla de copolímeros para producir una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de copolímeros y un tercer copolímero de etileno, teniendo la segunda mezcla de copolímeros una densidad de 906 a 920 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10 min;

- recuperación de la segunda mezcla de copolímeros.

Tal como se ha visto a partir de otro aspecto, la presente invención proporciona películas que comprenden una composición de copolímero de etileno que comprende un copolímero de etileno multimodal, teniendo dicho copolímero de etileno multimodal

- una densidad ρ de 906 a 916 kg/m³;

- un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10; y

- una proporción del caudal FRR_{21/5} de 15 a 35.

Tal como se ve a partir de todavía otro aspecto, la presente invención proporciona la utilización del copolímero de etileno multimodal mencionado anteriormente para la fabricación de películas.

Descripción detallada

A pesar de que la presente invención se refiere a un procedimiento de tres etapas para la producción de composiciones de polímeros de etileno, se debe entender que el procedimiento puede contener etapas de polimerización adicionales a las tres etapas reveladas anteriormente. Puede contener etapas de polimerización adicionales, tales como una etapa de prepolimerización, siempre que el polímero producido en tales etapas adicionales no influya sustancialmente sobre las propiedades del polímero. Adicionalmente, una cualquiera de las tres etapas de polimerización reveladas anteriormente puede realizarse como dos o más subetapas, siempre que el polímero producido en cada una de tales subetapas, así como su mezcla coincida con la descripción del polímero para la etapa respectiva.

Sin embargo, se prefiere llevar a cabo cada una de las primera, segunda y tercera etapas de polimerización en una sola etapa de polimerización con el fin de evitar que el procedimiento sea innecesariamente complejo. Por lo tanto, en la realización más preferente, el procedimiento consiste en tres etapas de polimerización que pueden ir precedidas de una etapa de prepolimerización.

Por copolímero multimodal se entiende un copolímero que contiene componentes distintos que tienen diferentes pesos moleculares promedio o diferentes contenidos de comonomero o ambas cosas. El copolímero multimodal se produce mediante copolimerización de etileno y un comonomero en dos o más etapas de polimerización, en la que las condiciones de polimerización son suficientemente diferentes como para permitir la producción de diferentes polímeros en diferentes etapas. Como alternativa, el copolímero multimodal se puede producir en una sola etapa de polimerización mediante la utilización de dos o más catalizadores diferentes o mediante la utilización de un catalizador de múltiples componentes que comprende compuestos de, como mínimo, dos metales de transición diferentes.

Por procedimiento de funcionamiento continuo se entiende un procedimiento o una etapa de procedimiento en el que se introducen de forma continua o de forma intermitente las materias primas y del que el producto se extrae de forma continua o de forma intermitente. Por adición o extracción continua se entiende que una corriente ininterrumpida entra o sale del procedimiento o de la etapa del procedimiento. Por adición o extracción intermitente se entiende que, durante la operación del procedimiento, pequeños lotes de materia prima se añaden de forma constante o el producto se extrae de forma constante del procedimiento o de la etapa del procedimiento. El tiempo de ciclo entre tales lotes es pequeño en comparación con el tiempo de residencia promedio general del procedimiento o etapa del procedimiento, tal como no más del 10% del tiempo de residencia promedio general.

De acuerdo con la realización más preferente, el procedimiento de polimerización de la presente invención se lleva a cabo en una secuencia en cascada que comprende dos reactores de bucle, seguidos de un reactor de fase gaseosa.

Catalizador

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de la polimerización de olefinas. El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de etileno deseado. Los catalizadores adecuados son, entre otros, catalizadores de Ziegler - Natta basados en un metal de transición, tales como catalizadores de titanio, zirconio y/o vanadio. Los catalizadores de Ziegler - Natta son útiles, ya que pueden producir polímeros dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares con una productividad elevada.

Los catalizadores de Ziegler - Natta adecuados contienen, preferentemente, un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio, opcionalmente soportado sobre un soporte particulado.

El soporte particulado puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania. Preferentemente, el soporte es sílice.

- 5 El tamaño promedio de partícula del soporte de sílice puede ser, típicamente, de 10 a 100 μm . Sin embargo, se ha descubierto que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene una mediana del tamaño de partícula de 6 a 40 μm , preferentemente de 6 a 30 μm .

10 El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquilmagnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. Preferentemente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Son especialmente preferentes los alcoholes ramificados y 2-etil-1 hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferentes. El dialquilmagnesio puede ser cualquier compuesto de magnesio que se une a dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. Un ejemplo de los dialquilmagnesio preferentes es butil-octilmagnesio.

- 15 El compuesto de aluminio es alquilaluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferentes son los dicloruros de alquilaluminio y los sesquicloruros de alquilaluminio.

El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, preferentemente un compuesto de titanio que contiene cloro. Un compuesto de titanio especialmente preferente es tetracloruro de titanio.

20 El catalizador se puede preparar poniendo en contacto secuencialmente el vehículo con los compuestos mencionados anteriormente, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-688794 o WO-A-99/51646. Como alternativa, se puede preparar preparando primero una solución a partir de los componentes y, después, poniendo en contacto la solución con un vehículo, tal como se da a conocer en el documento WO-A-01/55230.

25 Otro grupo de catalizadores de Ziegler adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. Por lo tanto, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio. Tales catalizadores se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos WO-A-2005/118655 y EP-A-810235.

30 Todavía un tipo adicional de catalizadores de Ziegler-Natta son los catalizadores preparados mediante un procedimiento, en el que se forma una emulsión en la que los componentes activos forman una fase dispersa, es decir, discontinua, en la emulsión de, como mínimo, dos fases líquidas. La fase dispersa, en forma de gotitas, se solidifica a partir de la emulsión, en la que se forma el catalizador en forma de partículas sólidas. Los principios de la preparación de estos tipos de catalizadores se indican en el documento WO-A-2003/106510 de Borealis.

35 El catalizador de Ziegler - Natta se utiliza junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquilmetal y, especialmente, compuestos de alquilaluminio. Estos compuestos incluyen haluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También incluyen compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Adicionalmente, incluyen compuestos oxo de alquilaluminio, tales como metilaluminoxano (MAO), hexaisobutilaluminoxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminoxano (TIBAO). También se pueden utilizar otros compuestos de alquilaluminio, tales como isoprenilaluminio. Son activadores especialmente preferentes los trialquilaluminos, de los cuales trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio son particularmente útiles.

La cantidad en la que se utiliza el activador depende del catalizador y el activador específicos. Típicamente se utiliza trietilaluminio en tal cantidad que la relación molar entre el aluminio y el metal de transición, como Al/Ti, es de 1 a 1.000, preferentemente de 3 a 100 y, en particular, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 mol/mol.

50 Prepolimerización

Las etapas de polimerización pueden estar precedidas por una etapa de prepolimerización. El fin de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una temperatura baja y/o una concentración baja de monómero. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización se lleva a cabo en suspensión.

60 Por lo tanto, la etapa de prepolimerización puede realizarse en un reactor de bucle. A continuación, la prepolimerización se lleva a cabo, preferentemente, en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos.

65 La temperatura en la etapa de prepolimerización es, típicamente, de 0 a 90°C, preferentemente de 20 a 80°C y, más preferentemente, de 55 a 75°C.

La presión no es crucial y es, típicamente, de 1 a 150 bares, preferentemente de 40 a 80 bares.

La cantidad de monómero es, típicamente, tal que, en la etapa de prepolimerización, se polimerizan de aproximadamente 0,1 a 1.000 gramos de monómero por un gramo de componente de catalizador sólido. Tal como conoce el experto en la materia, no todas las partículas de catalizador recuperadas de un reactor de prepolimerización continua contienen la misma cantidad de prepólímero. En su lugar, cada partícula tiene su propia cantidad característica que depende del tiempo de residencia de esa partícula en el reactor de prepolimerización. Como algunas partículas permanecen en el reactor durante un tiempo relativamente largo y algunas durante un tiempo relativamente corto, también la cantidad de prepólímero en diferentes partículas es diferente y algunas partículas individuales pueden contener una cantidad de prepólímero que se encuentra fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad promedio de prepólímero en el catalizador está, típicamente, dentro de los límites especificados anteriormente.

El peso molecular del prepólímero puede controlarse mediante hidrógeno, tal como se conoce en la materia. Además, se puede utilizar aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor, tal como se da a conocer en los documentos WO-A-96/19503 y WO-A-96/32420.

Todos los componentes del catalizador se introducen, preferentemente, en la etapa de prepolimerización cuando está presente una etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalítico sólido y el cocatalizador pueden alimentarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador sea introducida en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

Primera etapa de polimerización

En la primera etapa de polimerización se produce un primer copolímero de etileno y una primera alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Esto se realiza mediante la introducción de un catalizador de la polimerización, opcionalmente a través de la etapa de prepolimerización tal como se ha descrito anteriormente, en la primera etapa de polimerización junto con etileno, comonómero de alfa-olefina e hidrógeno.

El primer copolímero de etileno tiene un índice de fluidez MFR₂ de 150 a 1.000 g/10 min, preferentemente de 150 a 750 g/10 min y, más preferentemente, de 200 a 600 g/10 min. Además, el primer copolímero tiene una densidad de 945 a 955 kg/m³, preferentemente de 945 a 953 kg/m³ y, de la forma más preferentemente, de 948 a 953 kg/m³.

La primera etapa de polimerización se lleva a cabo como un procedimiento en forma de partículas. En un procedimiento de este tipo, el catalizador de la polimerización se introduce en la primera etapa de polimerización en forma de partículas, preferentemente a través de la etapa de prepolimerización, tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, el primer copolímero de etileno crece en las partículas de catalizador formando, de este modo, una mezcla de una mezcla de reacción fluida y las partículas que comprenden el primer copolímero.

La primera etapa de polimerización se lleva a cabo, preferentemente, como una polimerización en suspensión. La polimerización en suspensión se lleva a cabo normalmente en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc. o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferente es propano, que posiblemente contiene una cantidad minoritaria de metano, etano y/o butano.

El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser del 1 a aproximadamente el 50% en moles, preferentemente aproximadamente del 2 a aproximadamente el 20% en moles y, en particular, aproximadamente del 2 a aproximadamente el 10% en moles. El beneficio de tener una concentración alta de etileno es que la productividad del catalizador se incrementa, pero el inconveniente es que, por tanto, se necesita reciclar más etileno que si la concentración fuera menor.

La temperatura en la primera etapa de polimerización es, típicamente, de 60 a 100°C, preferentemente de 70 a 90°C. Debe evitarse una temperatura excesivamente alta para impedir la disolución parcial del polímero en el diluyente y el ensuciamiento del reactor. La presión es de 1 a 150 bares, preferentemente de 40 a 80 bares.

La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Es especialmente preferente realizar la polimerización en el reactor de bucle. En tales reactores, la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado utilizando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654. Por tanto, es preferente llevar a cabo la primera etapa de polimerización, tal como una polimerización en suspensión en uno o más reactores de bucle, más preferentemente en un reactor de bucle.

La suspensión puede extraerse del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación, en las que se puede concentrar la suspensión antes de extraer un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de patas de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. La eliminación continua se da a conocer, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y WO-A-2007/025640. La eliminación continua se combina ventajosamente con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460. Es preferente extraer la suspensión de la primera etapa de polimerización de forma continua.

El hidrógeno se introduce en la primera etapa de polimerización para controlar el MFR₂ del primer copolímero. La cantidad de hidrógeno necesaria para alcanzar el MFR deseado depende del catalizador utilizado y las condiciones de polimerización. Las propiedades del polímero deseadas se han obtenido en la polimerización en suspensión en un reactor de bucle con la relación molar entre el hidrógeno y el etileno de 100 a 1.000 mol/kmol (o mol/1.000 mol) y, preferentemente, de 200 a 800 mol/kmol.

El primer comonómero de alfa-olefina se introduce en la primera etapa de polimerización para controlar la densidad del primer copolímero. Tal como se ha tratado anteriormente, el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1-buteno, 1 hexeno o 1-octeno, más preferentemente 1-buteno. La cantidad de comonómero necesaria para alcanzar la densidad deseada depende del tipo de comonómero, del catalizador utilizado y de las condiciones de polimerización. Las propiedades del polímero deseadas se han obtenido con 1-buteno como el comonómero en la polimerización en suspensión en un reactor de bucle con la relación molar entre el comonómero y el etileno de 100 a 1.000 mol/kmol (o mol/1.000 mol) y, preferentemente, de 200 a 800 mol/kmol.

El tiempo de residencia promedio en la primera etapa de polimerización es, típicamente, de 20 a 120 minutos, preferentemente de 30 a 80 minutos. Tal como es bien conocido en la materia, el tiempo de residencia τ promedio se puede calcular a partir de:

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \quad (\text{ec. 1})$$

En la que V_R es el volumen del espacio de reacción (en el caso de un reactor de bucle, el volumen del reactor, en el caso del reactor de lecho fluido, el volumen del lecho fluido) y Q_0 es el caudal volumétrico de la corriente de producto (incluido el producto polimérico y la mezcla de reacción fluida).

La tasa de producción en la primera etapa de polimerización se controla adecuadamente con la velocidad de alimentación del catalizador. También es posible influir sobre la tasa de producción mediante la selección adecuada de la concentración de monómero en la primera etapa de polimerización. A continuación, la concentración de monómero deseada se puede lograr ajustando adecuadamente la velocidad de alimentación de etileno en la primera etapa de polimerización.

Segunda etapa de polimerización

En la segunda etapa de polimerización se forma una primera mezcla de copolímeros que comprende el primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno. Esto se realiza mediante la introducción de las partículas del primer copolímero, que contiene catalizador activo dispersado en las mismas, junto con etileno adicional en la segunda etapa de polimerización. El hidrógeno y el primer comonómero de alfa-olefina se introducen para controlar el peso molecular y la densidad, respectivamente, tal como se ha descrito anteriormente para la primera etapa de polimerización. Esto hace que el segundo copolímero se forme sobre las partículas que contienen el primer copolímero.

El índice de fluidez MFR₂ de la primera mezcla de copolímeros es de 150 a 1.000 g/10 min, preferentemente de 150 a 750 g/10 min y, más preferentemente, de 200 a 600 g/10 min. Además, la densidad de la primera mezcla de copolímeros es de 945 a 955 kg/m³, preferentemente de 945 a 953 kg/m³ y, de la forma más preferente, de 948 a 953 kg/m³.

La densidad del segundo copolímero no se puede medir debido a que el segundo copolímero no puede aislarse de la primera mezcla de copolímeros. Sin embargo, la densidad del segundo copolímero se puede estimar a partir de las densidades de la primera mezcla de copolímeros y el primer copolímero mediante la utilización de la ecuación:

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \quad (\text{ec. 2})$$

En la que ρ es la densidad en kg/m³, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla general b (= primera mezcla de copolímeros), el componente 1 (= primer copolímero) y el componente 2 (= segundo copolímero), respectivamente.

La polimerización en la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo ventajosamente como una polimerización en suspensión, tal como se ha descrito anteriormente para la primera etapa de polimerización. Las condiciones pueden seleccionarse de modo que sean similares a las de la primera etapa de polimerización. La temperatura en la primera etapa de polimerización es, por lo tanto, adecuadamente, de 60 a 100°C, preferentemente de 70 a 90°C. La presión es, adecuadamente, de 1 a 150 bares, preferentemente de 40 a 80 bares. Preferentemente, la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores de bucle, más preferentemente en un reactor de bucle.

La alimentación de hidrógeno se ajusta para lograr un índice de fluidez deseado (o peso molecular) de la primera mezcla de copolímeros. Adecuadamente, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener constante la relación molar entre el hidrógeno y el etileno en la mezcla de reacción. La relación real depende del catalizador, así como del tipo de la polimerización. Las propiedades del polímero deseadas se han obtenido en la polimerización en suspensión en un reactor de bucle mediante el mantenimiento de la relación dentro del intervalo de entre 200 y 1.000 mol/kmol, preferentemente de 200 a 800 mol/kmol.

El primer comonómero de alfa-olefina se introduce en la segunda etapa de polimerización para controlar la densidad de la primera mezcla de copolímeros. La cantidad del comonómero necesaria para alcanzar la densidad deseada depende del tipo de comonómero, del catalizador utilizado y de las condiciones de polimerización. Las propiedades del polímero deseadas se han obtenido en la polimerización en suspensión con 1-buteno como comonómero en un reactor de bucle con la relación molar entre el comonómero y el etileno de 100 a 1.000 mol/kmol (o mol/1.000 mol) y, preferentemente, de 200 a 800 mol/kmol.

La velocidad de producción de polímero deseada en la segunda etapa de polimerización puede lograrse mediante la selección adecuada de la concentración de etileno en la segunda etapa de polimerización, de la misma manera que se ha descrito anteriormente para la primera etapa de polimerización.

El tiempo de residencia promedio en la segunda etapa de polimerización es, típicamente, de 20 a 120 minutos, preferentemente de 30 a 80 minutos.

La primera mezcla de polímeros comprende del 30 al 50% en peso del primer copolímero y del 50 al 70% en peso del segundo copolímero. Preferentemente, la primera mezcla de polímeros comprende del 35 al 45% en peso del primer copolímero y del 55 al 65% en peso del segundo copolímero.

Típicamente, como mínimo, una parte de la mezcla de reacción fluida presente en la segunda etapa de polimerización se elimina del polímero. Esto hace que sea posible tener una diferencia suficiente entre los pesos moleculares de los polímeros producidos en la segunda etapa de polimerización y la tercera etapa de polimerización. A continuación, se dirige la primera mezcla de polímeros a la tercera etapa de polimerización, mientras que la mezcla de reacción fluida puede dirigirse a una sección de recuperación o, como alternativa, la mezcla de reacción fluida eliminada se puede devolver total o parcialmente a la primera o la segunda etapa de polimerización. En la sección de recuperación, se separan los componentes de la mezcla de reacción para producir, por ejemplo, corrientes recuperadas de etileno, comonómero y diluyente. A continuación, las corrientes recuperadas pueden reutilizarse en el procedimiento de polimerización. La eliminación de la mezcla de reacción fluida del polímero puede realizarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante evaporación instantánea o extracción. Normalmente es preferente la evaporación relámpago porque es un procedimiento simple y eficaz. Por ejemplo, el documento EP-A-1415999 da a conocer un procedimiento adecuado para transferir el polímero de la segunda etapa de polimerización a la tercera etapa de polimerización.

Tercera etapa de polimerización

En la tercera etapa de polimerización se forma una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de copolímeros y un tercer copolímero de etileno. Esto se realiza mediante la introducción de las partículas de la primera mezcla de copolímeros, que contiene catalizador activo dispersado en las mismas, junto con etileno adicional y un segundo comonómero de alfa-olefina en la tercera etapa de polimerización. El hidrógeno se puede introducir para controlar el peso molecular. Esto hace que el tercer copolímero se forme sobre las partículas que contienen la primera mezcla de copolímeros.

El índice de fluidez MFR₅ de la segunda mezcla de copolímeros es de 0,5 a 5,0 g/10 min, preferentemente de 0,8 a 4,0 g/10 min. La segunda mezcla de copolímeros tiene, preferentemente, un MFR₂₁ de 20 a 150 g/10 min, más preferentemente de 25 a 100 g/10 min. Además, tiene, preferentemente, la relación del caudal FRR_{21/2} de 15 a 40, preferentemente de 18 a 25.

El segundo comonómero de alfa-olefina se selecciona de alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. El contenido de comonómero se controla para obtener la densidad deseada de la segunda mezcla de copolímeros. Típicamente, la segunda mezcla de copolímeros tiene una densidad de 906 a 920 kg/m³, preferentemente de 906 a 916 kg/m³, más preferentemente de 910 a 916 kg/m³ y aún más preferentemente de 910 a 915 kg/m³.

Tal como se ha explicado anteriormente para la primera mezcla de copolímeros, el MFR₂₁ del tercer copolímero de etileno no se puede medir debido a que el tercer copolímero no puede aislarse a partir de la segunda mezcla de copolímeros. Sin embargo, el MFR₂₁ del tercer copolímero de etileno se puede calcular mediante la utilización de la denominada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Suecia, 19-21 de agosto de 1997).

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 3})$$

Según lo propuesto por Hagström, $a = 10,4$ y $b = 0,5$ para MFR₂₁. Adicionalmente, a menos que se disponga de otra información experimental, la relación MFR₂₁/MFR₂ para un componente de polímero puede tomarse como 30. Adicionalmente, w es la fracción en peso del componente de polímero que tiene un MFR más alto. Por tanto, se puede tomar la primera mezcla de copolímeros así como el componente 1 y el tercer copolímero como el componente 2. El MFR₂₁ del tercer copolímero (MI_2) se puede resolver a partir de la ecuación 1 cuando se conocen el MFR₂₁ de la primera mezcla de copolímeros de (MI_1) y la segunda mezcla de copolímeros (MI_b).

La densidad del tercer copolímero no se puede medir directamente. Sin embargo, mediante la utilización de la regla de mezcla estándar de la ecuación 2 anterior, se puede calcular a partir de las densidades de la segunda mezcla de copolímeros y la primera mezcla de copolímeros. A continuación, los subíndices b , 1 y 2 se refieren a la mezcla general b (= segunda mezcla de copolímeros), el componente 1 (= primera mezcla de copolímeros) y el componente 2 (= tercer copolímero), respectivamente.

La alimentación de hidrógeno se ajusta para lograr un índice de fluidez deseado (o peso molecular) de la segunda mezcla de copolímeros. Adecuadamente, la alimentación de hidrógeno se controla para mantener constante la relación entre el hidrógeno y el etileno en la mezcla de reacción. La relación real depende del catalizador, así como del tipo de la polimerización. Las propiedades del polímero deseadas se han obtenido en la polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluido mediante el mantenimiento de la relación dentro del intervalo de entre 1 y 20 mol/kmol, preferentemente de 1 a 10 mol/kmol.

El segundo comonómero de alfa-olefina se introduce típicamente para mantener una relación constante entre el comonómero y el etileno en la mezcla de reacción. El comonómero es una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y puede ser el mismo que el primer comonómero de alfa-olefina o puede ser diferente del mismo. Preferentemente, el segundo comonómero de alfa olefina es, por lo tanto, 1-buteno, 1 hexeno o 1-octeno. En una realización preferente, el segundo comonómero de alfa-olefina es el mismo que el primer comonómero de alfa-olefina y, después, más preferentemente, es 1-buteno. En otra realización preferente, el primer comonómero de alfa-olefina es 1-buteno y el segundo comonómero de alfa-olefina es 1-hexeno o 1-octeno, más preferentemente 1 hexeno. En la última realización preferente, por lo general está presente una mezcla del primer comonómero de alfa-olefina, tal como 1-buteno, y el segundo comonómero de alfa-olefina, tal como 1-hexeno o 1-octeno, en la tercera etapa de polimerización debido a que algún comonómero es llevado inevitablemente desde la segunda etapa de polimerización a la tercera etapa de polimerización. La relación entre el comonómero y el etileno que se necesita para producir un polímero con la densidad deseada depende, entre otros, del tipo de comonómero y del tipo de catalizador. Con 1-buteno como comonómero, las propiedades deseadas del polímero se han obtenido en la polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluido con una relación molar entre 1-buteno y etileno de 500 a 1.000 mol/kmol, preferentemente de 600 a 950 mol/kmol y, en particular, 650 a 950 mol/kmol.

La velocidad de producción de polímero deseada en la tercera etapa de polimerización puede lograrse mediante la selección adecuada de la concentración de etileno en la tercera etapa de polimerización, de la misma manera que se ha descrito anteriormente para la primera etapa de polimerización.

Preferentemente, la tercera etapa de polimerización se lleva a cabo como una polimerización en fase gaseosa de lecho fluido. En un reactor de fase gaseosa en lecho fluido, se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de la polimerización en una corriente de gas de movimiento ascendente. El reactor contiene, típicamente, un lecho fluido que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de una rejilla de fluidización.

El lecho del polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, el comonómero o comonómeros finales, controladores del crecimiento de cadena finales o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y un gas inerte final. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuye uniformemente sobre el área de superficie transversal de la cámara de entrada el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento de división de flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo los documentos US-A-4933149 y EP-A-684871. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente puede añadirse de forma continua en el gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otras cosas, por la reacción o la eliminación del producto.

Desde la cámara de entrada, el flujo de gas se hace pasar hacia arriba a través de la rejilla de fluidización al lecho fluido. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área de la sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas para barrer a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2005/087361.

5 Otros tipos de rejillas de fluidización se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Se da a conocer una revisión general en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

10 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluido. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluido, ya que, de lo contrario, no se produciría fluidización. Por otra parte, la velocidad del gas debe ser inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que, de lo contrario, el lecho entero sería arrastrado con el gas de fluidización. La velocidad de fluidización mínima y la velocidad de inicio del transporte neumático se pueden calcular cuando se conocen las características de las partículas mediante la utilización de la práctica de ingeniería común. Se ofrece una visión

15 general, entre otros, en Geldart: Gas Fluidization Technology, J.Wiley & Sons, 1986.

20 Cuando se pone en contacto el gas de fluidización con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros, comonómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas se calienta por el calor de reacción.

25 El gas de fluidización que no ha reaccionado se elimina de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura que es menor que la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que una parte de ella se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. A continuación, el calor de vaporización contribuye a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y sus variaciones se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclado, tal como se da a conocer en el documento EP-A-696293. Los agentes de

30 condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensa, al menos parcialmente, en el refrigerador.

35 A continuación, el gas se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la eliminación del producto. Generalmente se sabe analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición real se determina mediante las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

40 El catalizador puede ser introducido en el reactor de varias maneras, ya sea de forma continua o intermitente. Entre otros, los documentos WO-A-01/05845 y EP-A-499759 dan a conocer tales procedimientos. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de una cascada de reactores, el catalizador normalmente se dispersa dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización anterior. Las partículas de polímero pueden introducirse en el reactor de fase gaseosa, tal como se da a conocer en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.

45 El producto polimérico puede extraerse del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos procedimientos. La eliminación continua se da a conocer, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. La eliminación intermitente se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

50 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una denominada zona de separación. En dicha zona, el diámetro del reactor se incrementa para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se llevan desde el lecho con el gas de fluidización se sedimenten de nuevo en el lecho.

55 El nivel del lecho puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la materia. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse sobre toda la longitud del reactor y el nivel del lecho se puede calcular sobre la base de los valores de la diferencia de presión. Este cálculo produce un nivel promedio en el tiempo. También es posible utilizar sensores de ultrasonidos o sensores radioactivos. Con estos procedimientos se pueden obtener niveles instantáneos, que, por supuesto, se pueden promediar en el tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

60 También se puede introducir uno o más agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Los agentes antiestáticos y procedimientos adecuados para utilizarlos se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Por lo general son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

65 El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar aún más la mezcla dentro del lecho fluido. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se da en el documento EP-A-707513.

Típicamente, el reactor de polimerización de lecho fluido se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferentemente de 65° a 90° C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bares, preferentemente de 15 a 30 bares.

El tiempo de residencia promedio en la tercera etapa de polimerización es, típicamente, de 40 a 240 minutos, preferentemente de 60 a 180 minutos.

Tal como se ha tratado anteriormente, es preferente llevar a cabo la tercera etapa de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de fase gaseosa, más preferentemente en un reactor de lecho fluido.

La segunda mezcla de polímeros comprende típicamente del 35 al 57% en peso de la primera mezcla de copolímeros y del 43 al 65% en peso del tercer copolímero.

Extrusión

Cuando el polímero se ha eliminado del reactor de polimerización se somete a las etapas del procedimiento para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procedimientos son bien conocidos en la materia y pueden incluir etapas de reducción de la presión, etapas de purga, etapas de raspado, etapas de extracción y así sucesivamente. También son posibles combinaciones de diferentes etapas.

De acuerdo con un procedimiento preferente, una parte de los hidrocarburos se elimina del polvo de polímero mediante la reducción de la presión. A continuación, el polvo se pone en contacto con vapor de agua a una temperatura de 90 a 110°C durante un periodo desde 10 minutos a 3 horas. A continuación, se purga el polvo con gas inerte, tal como nitrógeno, durante un período de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20 a 80°C.

De acuerdo con otro procedimiento preferente, el polvo de polímero se somete a una reducción de la presión, tal como se ha dado a conocer anteriormente. Después, se purga con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un periodo de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50 a 90°C. El gas inerte puede contener del 0,0001 al 5%, preferentemente del 0,001 al 1%, en peso de los componentes para la desactivación del catalizador contenido en el polímero, tal como vapor.

Las etapas de purga se llevan a cabo, preferentemente, de manera continua en un lecho móvil asentado. El polímero se mueve hacia abajo como un flujo de pistón y el gas de purga, que se introduce en la parte inferior del lecho, fluye hacia arriba.

Los procedimientos adecuados para la eliminación de los hidrocarburos del polímero se dan a conocer en los documentos WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 y GB-A-1272778.

Después de la eliminación de los hidrocarburos residuales, el polímero se mezcla, preferentemente, con aditivos como es bien conocido en la materia. Tales aditivos incluyen antioxidantes, estabilizantes del procedimiento, neutralizantes, agentes lubricantes, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos y así sucesivamente.

Las partículas de polímero se mezclan con aditivos y se extruyen en gránulos, tal como se conoce en la materia. Preferentemente, una extrusora de doble tornillo de contrarrotación se utiliza para la etapa de extrusión. Tales extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Kobe y Japan Steel Works. Un ejemplo adecuado de este tipo de extrusoras se da a conocer en el documento EP-A-1600276. Típicamente, la entrada de energía específica (SEI) se produce durante la extrusión dentro del intervalo de 180 a 230 kWh/ton. La temperatura de fusión es, típicamente, de 220 a 290°C.

Películas hechas del copolímero de etileno multimodal

El copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Preferentemente, el copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno con, como mínimo, un comonomero seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1 hexeno y 1-octeno. Más preferentemente, el copolímero de etileno multimodal es un copolímero binario de etileno con 1-buteno o etileno con 1-hexeno o un copolímero ternario de etileno con 1-buteno y 1 hexeno.

El copolímero de etileno multimodal tiene una densidad ρ de 906 a 916 kg/m³, preferentemente de 910 a 915 kg/m³. Las resinas que tienen una densidad de más de 916 kg/m³ tienden a tener peores propiedades mecánicas (tales como menor resistencia al impacto por dardo y menor resistencia al desgarro en la dirección de la máquina) y mayor temperatura de iniciación del sellado que las resinas que tienen una densidad dentro del intervalo reivindicado. Las resinas que tienen una densidad que es inferior a 906 kg/m³ tienden a ser difíciles de producir en un procedimiento en forma de partículas y existe un mayor riesgo de perturbación del procedimiento o incluso de parada debido a que el polímero se adhiere en las superficies del equipo y los tubos del procedimiento.

El copolímero de etileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10 min, preferentemente de 0,8 a 4,0 g/10 min. Las resinas que tienen MFR₅ de más de 5 g/10 min tienden a tener una resistencia en estado fundido demasiado baja para ser útiles en la extrusión de película y especialmente en la extrusión de película soplada. Por otra parte, también las propiedades mecánicas, tales como el impacto por dardo, empeoran cuando el MFR₅ es mayor. Por otro lado, las resinas que tienen un MFR₅ de menos de 0,5 g/10 min tienden a tener una viscosidad en estado fundido más alta que limita el rendimiento en la extrusión de película. Adicionalmente, si el copolímero tiene una combinación del índice de fluidez MFR₅ de más de 5 g/10 min con una densidad de menos de 917 kg/m³, se ha descubierto que la producción se convierte en problemática y es más probable que se produzcan alteraciones.

Además, el copolímero de etileno multimodal de etileno tiene una relación del caudal FRR_{21/2} de 15 a 40, preferentemente de 20 a 35. Además, tiene, preferentemente, un MFR₂₁ de 20 a 100 g/10 min y, más preferentemente, de 25 a 70 g /10 min.

Además, el copolímero de etileno multimodal tiene, preferentemente, un contenido bajo de polímero soluble para una densidad dada y un índice de fluidez del polímero. Por lo tanto, su contenido de polímero extraíble en heptano, X_{C7}, la densidad ρ y un índice de fluidez MFR₅ satisfacen, preferentemente, la relación:

$$X_{C7} \leq A + B \cdot MFR_5 + C \cdot \rho \text{ (ec. 1)}$$

En la que A = 217,2, B = 0,445 y C = -0,234.

El copolímero de etileno multimodal se puede mezclar con aditivos conocidos en la materia. Se incluyen antioxidantes, estabilizantes del procedimiento, neutralizantes, agentes lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento y similares.

Además, el polímero de etileno multimodal se puede mezclar con otros polímeros, tal como se conoce en la materia para mejorar ciertas propiedades. Tales polímeros incluyen polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un procedimiento de alta presión mediante polimerización de radicales libres, otro polietileno lineal de baja densidad, tal como los fabricados mediante la utilización de un catalizador de metaloceno, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímeros polares de etileno, poliestireno, poliamidas y así sucesivamente.

El copolímero de etileno multimodal, tal como se ha descrito anteriormente, se utiliza para hacer películas de la presente invención. El copolímero de etileno multimodal se puede extruir para obtener películas de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como extrusión de película plana o extrusión de película soplada. El copolímero de etileno multimodal es especialmente útil para la extrusión de película soplada, en el que la masa fundida de polímero se extruye hacia arriba a través de una matriz circular. La película se enfría soplando aire frío en el interior y fuera de la burbuja. La burbuja se pliega en un nivel suficientemente alto mediante guías de plegado y se captura mediante rodillos de arrastre. A continuación, la película se enrolla, de modo que pueda almacenarse y utilizarse más tarde. La descripción de la extrusión de película soplada se puede encontrar, por ejemplo, en Raff y Doak, Crystalline Olefin Polymers, Parte II (John Wiley & Sons, 1964) páginas 426 a 443.

Las películas pueden ser películas en monocapa o pueden ser películas de múltiples capas. En las películas de múltiples capas, el copolímero de etileno multimodal puede estar presente en cualquiera de las capas. También puede estar presente en más de una capa, tal como en todas las capas. Preferentemente, el copolímero de etileno multimodal está presente en una capa de sellado de las películas sellables. La capa de sellado es una o ambas de las capas más externas de una estructura de múltiples capas. Las películas sellables y el sellado se tratan, entre otros, en el libro mencionado anteriormente de Raff y Doak en las páginas 536 a 544.

Las películas que comprenden el copolímero de etileno multimodal tienen un espesor de 5 a 100 μm, preferentemente de 10 a 75 μm y, más preferentemente, de 10 a 50 μm. Pueden tener una o, preferentemente, múltiples capas, tales como tres o cinco capas. Además, se pueden incluir capas de adhesión para mejorar la adhesión entre las capas principales. Si las películas son películas de varias capas, las capas que no comprende el copolímero de etileno multimodal pueden comprender otros polímeros adecuados, tales como uno o más polímeros seleccionados de polietileno de baja densidad producido en un procedimiento de radicales libres; polietileno lineal de baja densidad que puede ser unimodal o multimodal y que tiene una densidad más alta que el copolímero de etileno multimodal; polietileno de densidad media y polietileno de alta densidad, ambos de los cuales puede ser unimodales o multimodales; y polipropileno. Las capas pueden contener también mezclas de los polímeros mencionados anteriormente con otros polímeros, o mezclas de dos o más polímeros enumerados anteriormente. Cada una de las capas de película puede tener un espesor, tal como se ha descrito anteriormente.

El copolímero de etileno multimodal está presente, preferentemente, en, como mínimo, una de las capas en una cantidad del 40 al 100% en peso, basado en la cantidad total de polímeros en la capa. Más preferentemente, el copolímero de etileno multimodal está presente en, como mínimo, una de las capas en una cantidad del 50 al 100% e, incluso más preferentemente, en una cantidad del 75 al 100%.

El copolímero de etileno multimodal puede estar presente en una capa externa de la película. Especialmente, el copolímero de etileno multimodal está presente en las cantidades, tal como se ha dado a conocer anteriormente.

El copolímero de etileno multimodal también puede estar presente en una capa interna de la película. Por tanto, según una realización, hay una capa que comprende el copolímero de etileno multimodal presente como una capa interna entre dos capas de copolímeros de etileno de menor densidad producidos en presencia de un catalizador de metaloceno.

Las películas de acuerdo con la presente invención pueden sellarse térmicamente para formar artículos termosellados. Tales artículos se utilizan adecuadamente, por ejemplo, para el envasado de productos alimenticios, líquidos, detergentes y similares.

Beneficios de la invención

El procedimiento de la invención es capaz de producir copolímeros de etileno multimodales que tienen una densidad reducida. Las películas producidas a partir del polímero tienen una buena combinación de propiedades mecánicas y capacidad de procesamiento.

El procedimiento es fiable y el producto polimérico se produce con una frecuencia baja de alteraciones y una productividad alta.

Declaraciones de la película de la invención

1. Una película que comprende un copolímero de etileno multimodal, teniendo dicho copolímero de etileno multimodal:

- una densidad ρ de 906 a 920 kg/m³;
- un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10;
- un índice de fluidez MFR₂₁ de 25 a 100 g/10; y
- una proporción del caudal FRR_{21/5} de 15 a 35.

2. La película, según la declaración 1, en la que la película comprende varias capas.

3. La película, según la declaración 1 o la declaración 2, en la que la película comprende una capa que comprende del 40 al 100% de dicho copolímero de etileno multimodal.

4. La película, según cualquiera de las declaraciones 1 a 3, en la que la densidad del copolímero de etileno multimodal es de 906 a 916 kg/m³, preferentemente de 910 a 915 kg/m³.

5. La película, según cualquiera de las declaraciones 1 a 4, en la que el espesor de la película es de 5 a 100 μ m.

6. La utilización de un copolímero de etileno multimodal que tiene

- una densidad ρ de 906 a 920 kg/m³;
 - un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10;
 - un índice de fluidez MFR₂₁ de 25 a 100 g/10; y
 - una proporción del caudal FRR_{21/5} de 15 a 35.
- para la fabricación de películas.

7. La utilización, según la declaración 6, en la que la densidad del copolímero de etileno multimodal es de 906 a 916 kg/m³, preferentemente de 910 a 915 kg/m³.

Descripción de los procedimientos

Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190°C. La carga bajo la cual se realiza la medición se da como un subíndice. Por tanto, el MFR bajo la carga de 2,16 kg se denomina MFR₂. El índice de fluidez MFR₂₁ se determina, correspondientemente, a 190°C bajo una carga de 21,6 kg y el MFR₅ bajo una carga de 5 kg.

En el presente documento, el índice de fluidez MFR se supone que sigue la regla de mezcla (ecuación 3):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (ec. 3)$$

En la que $a = 10,4$ y $b = 0,5$, w es la fracción en peso del componente que tiene el MFR más alto en la mezcla, MI es el índice de fluidez MFR_{21} y los subíndices b , 1 y 2 se refieren a la mezcla b , el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

5 Densidad

La densidad del polímero se midió según el procedimiento A de la norma ISO 1.183-1: 2004 sobre una muestra moldeada por compresión preparado de acuerdo con la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se indica en kg/m^3 .

En el presente documento, la densidad se supone que sigue la regla de mezcla (ecuación 2):

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \quad (ec. 2)$$

En la que ρ es la densidad en kg/m^3 , w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b , 1 y 2 se refieren a la mezcla general b , el componente 1 y el componente 2, respectivamente.

Polímero soluble en heptano

La cantidad de polímero soluble en heptano se midió a partir de muestras de polvo estabilizado que se recogieron después de que el polvo se había mezclado con los aditivos y antes de la etapa de extrusión. Las muestras se habían mantenido en un recipiente abierto en un espacio bien ventilado a temperatura y presión ambiente durante un período de, como mínimo, cuatro semanas.

Se pesan 10 g ($9,5\text{ g} - 10,5\text{ g}$ con una precisión de 0,1 mg) de la muestra ($= W1$) en un matraz Erlenmeyer de 300 ml, con una barra de agitación magnética y 100 ml de *n*-heptano añadido. Se cierra el matraz con un tapón de vidrio. A continuación, la agitación se inicia y tiene una duración de 30 minutos a $23^\circ C$. A continuación, la solución se filtra (filtro: Macherey-Nagel MN 617 $\frac{1}{4}$) en un matraz de fondo redondo de 500 ml que se ha secado a $110^\circ C$ al vacío durante, como mínimo, 3 horas y se pesan, después de enfriar hasta $23^\circ C$, en un desecador hasta el peso constante ($W2$).

El matraz Erlenmeyer y el residuo en el filtro se lava con *n*-heptano (aproximadamente 10 ml 3 veces). La solución de lavado también se filtra en el matraz de fondo redondo. A continuación, la solución en el matraz de fondo redondo se evapora hasta sequedad bajo una corriente de N_2 en el evaporador rotatorio a aproximadamente $80^\circ C$.

A continuación, el residuo se seca en un horno de vacío a $90^\circ C$ durante la noche y se enfría en un desecador a temperatura ambiente hasta un peso constante ($W3$).

El soluble en *n*-heptano se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Soluble en } n\text{-heptano (\% en peso)} = (W3 - W2) \times 100 / W1$$

Resistencia al desgarro de Elmendorf

La resistencia al desgarro se mide utilizando el procedimiento de la norma ISO 6383/2 de las muestras de película. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide utilizando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad a través de un arco, desgarrando la muestra a partir de una hendidura precortada. La muestra se fija por un lado por el péndulo y por el otro lado mediante una abrazadera estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para desgarrar la muestra.

Resistencia al impacto por dardo

El impacto por dardo se mide utilizando la norma ISO 7765-1, procedimiento "A" de las muestras de película. Se hace caer un dardo con un diámetro de la cabeza hemisférica de 38 mm desde una altura de 0,66 m sobre una película sujeta sobre un agujero. Si la muestra se rompe, el peso del dardo se reduce y si no se rompe se aumenta el peso. Se analizan, como mínimo, 20 muestras. Se calcula el peso que da lugar a la rotura del 50% de las muestras.

Ejemplos

Preparación del catalizador

Preparación del complejo:

Se añadieron 87 kg de tolueno en el reactor. A continuación, también se añadieron al reactor 45,5 kg Bomag A (butiloctil magnesio) en heptano. Después se introdujeron en el reactor 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8% a un caudal de 24-40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue de 1:1,83.

Preparación del componente de catalizador sólido

Se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño promedio de partícula de 20 μm) activada a 600°C en nitrógeno en un reactor de preparación del catalizador. A continuación, se añadieron al reactor 41,1 kg de EADC al 20% (2,0 mmol/g de sílice) diluido en 555 litros de pentano a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, la temperatura se incrementó a 35°C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50°C durante 8,5 horas. Después se añadieron 655 kg del complejo preparado, tal como se ha descrito anteriormente (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23°C durante diez minutos. Se añadieron al reactor 86 kg de pentano a 22°C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50°C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl_4 durante 0,5 horas a 45°C. La suspensión se agitó a 40°C durante cinco horas. A continuación, se secó el catalizador se secó mediante purga con nitrógeno.

Ejemplo 1

Un reactor de bucle que tiene un volumen de 50 dm^3 se hizo funcionar a una temperatura de 70°C y a una presión de 62 bares. En el reactor había etileno, 1-buteno, diluyente propano e hidrógeno de modo que la velocidad de alimentación de etileno era de 2,0 kg/h, de hidrógeno era 5,0 g/h, de 1-buteno era de 80 g/h y de propano era de 53 kg/h. También se introdujeron 8,2 g/h de un componente de catalizador de la polimerización sólido producido tal como se ha descrito anteriormente en el reactor, junto con cocatalizador de trietilaluminio de manera que la relación molar de Al/Ti fue de aproximadamente 18. La velocidad de producción fue de 1,9 kg/h.

Una corriente de suspensión se extrajo de forma continua y se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm^3 y que se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y a una presión de 61 bares. En el reactor se alimentó etileno adicional, diluyente propano, comonomero de 1-buteno e hidrógeno, de modo que la concentración de etileno en la mezcla de fluido era del 8,1% en moles, la relación entre el hidrógeno y el etileno era de 380 mol/kmol, la relación entre el 1-buteno y el etileno era de 180 mol/kmol y la alimentación de propano era de 44 kg/h. El copolímero de etileno extraído del reactor tenía un MFR_2 de 270 g/10 min y una densidad de 949 kg/m^3 . La tasa de producción fue de 15 kg/h.

Una corriente de suspensión del reactor se extrajo de forma intermitente y se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 350 dm^3 y que se hizo funcionar a 85°C y a una presión de 54 bares. En el reactor se añadieron además 48 kg/h de propano y etileno, 1-buteno e hidrógeno de modo que el contenido de etileno en la mezcla de reacción era del 3,9% en moles, la relación molar entre 1-buteno y etileno era de 590 mol/kmol y la relación molar entre hidrógeno y etileno era de 330 mol/kmol. El copolímero de etileno extraído del reactor tenía un MFR_2 de 430 g/10 min y una densidad de 952 kg/m^3 . La tasa de producción fue de 24 kg/h.

La suspensión se extrajo del reactor de bucle de forma intermitente utilizando brazos de sedimentación y se dirigió a un recipiente de vaporización instantánea que funcionaba a una temperatura de 50°C y a una presión de 3 bares. Desde allí, se dirigió al polímero a un reactor de fase gaseosa de funcionamiento a una presión de 20 bares y a una temperatura de 80°C. Se añadieron etileno, comonomero de 1-buteno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno adicionales, de forma que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fuera del 17% en moles, la relación entre hidrógeno y etileno fuera de 3 mol/kmol y la relación molar entre 1-buteno y etileno fuera de 910 mol/kmol. La tasa de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de 62 kg/h y, por lo tanto, la tasa total de extracción de polímero del reactor de fase gaseosa fue de aproximadamente 100 kg/h. El polímero tenía un índice de fluidez MFR_5 de 1,6 g/10 min y una densidad de 914 kg/m^3 . La división de la producción (% en peso de prepolímero /% en peso de del componente de la primera etapa-% en peso del componente de la 2ª etapa-% en peso del componente de la tercera etapa) fue 2/15/23/60.

El polvo de polímero se mezcló en una atmósfera de nitrógeno con 500 ppm de estearato de calcio y 1.200 ppm de Irganox B225. A continuación, se mezcló y extruyó en atmósfera de nitrógeno hasta obtener gránulos mediante la utilización de una extrusora CIMP90, de modo que la SEI fuera de 220 kWh/ton y la temperatura de fusión 250°C.

Ejemplos 2 a 9

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que las condiciones de operación en el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa se modificaron tal como se muestra en la tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 y 2

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que las condiciones de operación fueron tal como se muestra en la tabla 2.

Ejemplos F2, F5, F7 F8 y F9 y ejemplos comparativos CF1 y CF2

Los polímeros de los ejemplos 2, 5, 7, 8 y 9 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se extruyeron hasta obtener películas que tenían un espesor de 40 μm en una línea de película soplada en Windmüller y Hölscher (W&H) con una

ES 2 652 252 T3

extrusora Varex E60.30D, un diámetro de cilindro de 60 mm, una relación entre la longitud y el diámetro del tornillo de 30, un diámetro de la matriz de 200 mm, un hueco de la matriz de 1,2 mm, BUR 1:3, una altura de la línea de congelamiento de 700 mm y un rendimiento de 80 kg/h utilizando el siguiente el perfil de temperatura del cilindro de acuerdo con el MFR₅ del material.

5

MFR > 1,2 – 2,0:	80 160 180 180 180 180 180 180 180°C
MFR > 2,0 – 5,0:	80 150 160 160 160 160 160 160 160°C

Tabla 1: Condiciones para los ejemplos 1 a 9

Ej.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1^{er} bucle									
C ₂ , %mol	8,1	4,0	7,0	9,9	6,9	4,6	2,4	2,4	2,5
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	380	290	280	490	245	970	610	610	650
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	182	530	251	41	240	210	400	400	430
MFR ₂ , g/10 min	270	180	230	290	200	120	n/a ²⁾	n/a ²⁾	n/a ²⁾
Densidad, kg/m ³	949	951	952	950	950	951	n/a ²⁾	n/a ²⁾	n/a ²⁾
2^{er} bucle									
C ₂ , %mol	3,9	2,3	4,1	4,1	4,1	4,1	4,3	4,7	4,2
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	330	240	340	330	330	330	320	340	380
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	590	n/a ²⁾	630	590	650	650	640	570	710
MFR ₂ , g/10 min	430	360	300	340	360	360	300	240	340
Densidad, kg/m ³	952	948	952	952	951	951	951	952	951
GPR									
C ₂ , %mol	17	10	17	17	17	17	17	18	18
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	3	1	3	3	3	3	4	3	3
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	910	740	890	900	900	900	880	880	880
Extrusión									
SEI, kWt/H	220		200	200	200	200	200	210	220
Temp. fus., °C	250		240	240	240	230	240	240	250
Final									
División ³⁾	2/15/24/59	2/23/31/44	2/16/23/59	2/13/24/61	2/15/23/58	2/17/23/58	2/19/23/57	2/20/24/54	2/18/22/58
MFR ₅ , g/10 min	1,6 ¹⁾	4,7	1,7	1,8	2,1	1,9	2,1	1,9	2,7
MFR ₂₁ , g/10 min	33 ¹⁾	100	35	37	43	39	42	40	58
Densidad, kg/m ³	914 ¹⁾	915	916	915	915	913	913	916	917

Notas: ¹⁾ Medido a partir del polvo

²⁾ No analizado

³⁾ Indicado como % de material prepolímero/% del material del 1^{er} bucle/% del material del 2^o bucle/material en el reactor (GPR) de fase gaseosa

Tabla 2: Condiciones para los ejemplos comparativos 1 y 2:

Ej. comp.	3	4
1^{er} bucle		
C ₂ , %mol	4,1	5,1
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	320	230
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	490	380
MFR ₂₁ , g/10 min	180	180
Densidad, kg/m ³	948	944
2^{er} bucle		
C ₂ , %mol	3,8	4,0
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	420	400
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	700	720
MFR ₂₁ , g/10 min	330	270
Densidad, kg/m ³	951	953
GPR		
C ₂ , %mol	13	11
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	6	6
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	670	810
Final		
División ¹⁾	2/20/22/56	1/21/22/56
MFR ₅ , g/10 min	1,6	3,6
MFR ₂₁ , g/10 min	34	77
Densidad, kg/m ³	923	921

¹⁾ Indicado como % de material prepolímero/% del material del 1^{er} bucle/% /% del material del 2^o bucle/material en el GPR

5

Tabla 3: Datos medidos a partir de las películas de los ejemplos 2, F5 y F7 a F9:

Ejemplo	Desgarro MD N	Desgarro TD N	DDI g
F2	61	176	187
F5	79	178	357
F7	93	182	399
F8	93	185	311
F9	86	177	261

10

Tabla 4: Datos medidos a partir de las películas de los ejemplos comparativos CF1 y CF2:

Ejemplo	Desgarro MD N	Desgarro TD N	DDI g
CF1	43	210	202
CF2	43	187	156

Tabla 5: La cantidad del polímero extraíble en heptano.

Ejemplo	Densidad kg/m ³	MFR ₅ g/10 min	% en peso límite	Extraíbles en hexano, % en peso
1	913,7	1,6	4,25	3,56
2	915,3	4,7	5,26	4,9
5	915,0	2,1	4,17	3,89
8	915,5	1,9	3,96	3,66
9	916,5	2,7	4,09	3,43

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir copolímeros de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador de la polimerización, teniendo el copolímero una densidad de 906 a 920 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₅ medido a 190°C bajo 5 kg de carga de 0,5 a 5,0 g/10 min en tres etapas de polimerización, que comprende las etapas de
 - la copolimerización de etileno y una primera alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una primera etapa de polimerización en presencia del catalizador de la polimerización para producir partículas de un primer copolímero de etileno que tiene una densidad de 945 a 955 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₂ medido a 190°C bajo 2,16 kg de carga de 150 a 1.000 g/10 min;
 - la copolimerización de etileno y la primera alfa-olefina en una segunda etapa de polimerización en presencia del primer copolímero de etileno para producir partículas de una primera mezcla de copolímeros que comprende el primer copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno, teniendo la primera mezcla de copolímeros una densidad de 945 a 955 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₂ de 150 a 1.000 g/10 min;
 - la copolimerización de etileno y una segunda alfa-olefina en una tercera etapa de polimerización en presencia de la primera mezcla de copolímeros para producir partículas de una segunda mezcla de copolímeros que comprende la primera mezcla de copolímeros y un tercer copolímero de etileno, teniendo la segunda mezcla de copolímeros una densidad de 906 a 920 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10 min;
 - la recuperación de la segunda mezcla de copolímeros.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la primera mezcla de copolímeros comprende del 25 al 60% en peso, preferentemente del 30 al 60%, del primer copolímero, y del 40 al 75% en peso, preferentemente del 40 al 70%, del segundo copolímero.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la segunda mezcla de copolímeros comprende del 35 al 57% en peso de la primera mezcla de copolímeros y del 43 al 65% en peso del tercer copolímero.
4. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad de la segunda mezcla de copolímeros es de 906 a 916 kg/m³, preferentemente de 910 a 915 kg/m³.
5. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el índice de fluidez MFR₂ de la primera mezcla de copolímeros es de 200 a 600 g/10 min.
6. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el índice de fluidez MFR₅ de la segunda mezcla de copolímeros es de 0,8 a 4,0 g/10 min.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el índice de fluidez MFR₂₁ de la segunda mezcla de copolímeros es de 25 a 100 g/10 min.
8. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera, segunda y tercera etapas de polimerización se llevan a cabo de forma continua.
9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la primera y segunda etapas de polimerización se llevan a cabo en suspensión en reactores de bucle.
10. Procedimiento, según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que la tercera etapa de polimerización se realiza en fase gaseosa en un reactor de lecho fluido.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende las etapas adicionales de:
 - extraer una corriente que comprende una primera mezcla de reacción fluida y el primer copolímero de la primera etapa de polimerización y pasar dicha corriente a la segunda etapa de polimerización;
 - extraer una corriente que comprende una segunda mezcla de reacción fluida y la primera mezcla de copolímeros de la segunda etapa de polimerización y pasarla a una etapa de polimerización;
 - extraer de dicha etapa de separación una primera corriente que está sustancialmente libre de la primera mezcla de copolímeros y comprende la segunda mezcla de reacción fluida y una segunda corriente que comprende la primera mezcla de copolímeros y un contenido reducido de la segunda mezcla de reacción fluida;
 - hacer pasar dicha segunda corriente a la tercera etapa de polimerización, y
 - hacer pasar, como mínimo, una parte de dicha primera corriente para la recuperación de hidrocarburos o devolver, como mínimo, una parte de dicha primera corriente a la primera etapa de polimerización o a la segunda etapa de polimerización.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende las etapas adicionales de añadir, como mínimo, un aditivo a la segunda mezcla de copolímeros y extruir la segunda mezcla de copolímeros hasta obtener gránulos.

13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la primera alfa-olefina es 1-buteno y la segunda alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1 hexeno y 1-octeno.
- 5 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de la polimerización comprende (i) un componente sólido que comprende un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio y (ii) un cocatalizador.
- 10 15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que el cocatalizador es un alquilaluminio, preferentemente trialquilaluminio.