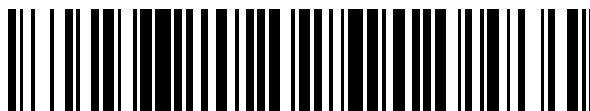


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 271**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014** **E 14004366 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 3037469**

54 Título: **Procedimiento para producir mezclas de polietileno multimodal que incluyen componentes de peso molecular ultra elevado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KRETZSCHMAR, BERND;
EK, CARL-GUSTAF;
RÄTZSCH, THOMAS;
TYAGI, SANDEEP y
LIU, YI

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 652 271 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 para producir mezclas de polietileno multimodal que incluyen componentes de peso molecular ultra elevado

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal con un componente de peso molecular ultra elevado mediante la mezcla en estado fundido del componente de peso molecular ultra elevado en forma de una premezcla. La composición de polietileno multimodal resultante muestra una homogeneidad mejorada con una degradación mínima durante la mezcla en estado fundido.

Antecedentes de la invención

En las resinas de polietileno multimodal, el componente de peso molecular elevado, normalmente con la incorporación de comonomero, es responsable de la resistencia, incluyendo la resistencia a largo plazo, y lo bien que esta fracción se incorpora en la masa de polímero total es la clave para las propiedades del producto final, en particular para productos de resistencia elevada y de alto rendimiento, tales como resinas de tuberías PE100 o PE100+, resinas de película de gama alta o resinas de moldeo por soplado.

Las poliolefinas multimodales, especialmente los polietilenos multimodales, son inherentemente difíciles de homogeneizar debido a una gran diferencia en las viscosidades y una gran diferencia en el tamaño de partícula de las diversas partículas en polvo del reactor. Especialmente, en procedimientos de polimerización secuenciales, las partículas de peso molecular elevado y las partículas en polvo altamente viscosas son normalmente considerablemente más grandes que las partículas de menor peso molecular. Durante la etapa de homogeneización, las partículas de polietileno de peso molecular elevado son difíciles de homogeneizar dentro de la masa fundida del polímero, de manera que aparecen los llamados "puntos blancos" en el material compuesto. Estos puntos blancos, normalmente, tienen un tamaño por debajo de 10 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros, a pesar de que, ocasionalmente, pueden tener un tamaño de hasta 0,1 mm o incluso 0,5 mm, y consisten en partículas de polímero de peso molecular elevado que no han sido dispersadas de manera adecuada en la composición. Además, cuando se combinan composiciones de polímeros, por ejemplo, para la producción de películas, a menudo aparecen partículas de gel con un tamaño de aproximadamente 0,01 mm a 1 mm. Estas partículas de gel también consisten en partículas de polímero de peso molecular elevado no dispersadas adecuadamente y aparecen como inhomogeneidades desfigurantes en la película acabada. Aún más, las inhomogeneidades en composiciones de polímeros multimodales también pueden aumentar la rugosidad de la superficie de los artículos producidos de los mismos.

Una posibilidad para romper estas partículas de alta viscosidad es utilizar fuerzas de cizallamiento más elevadas durante la combinación. Las fuerzas de cizallamiento más elevadas se aplican, en general, en la medida en que sean necesarias con respecto a las necesidades, los límites de degradación del polímero, los costes de energía, los costes para los estabilizadores necesarios del procedimiento y otros límites físicos, tales como bajas viscosidades y fuerzas de cizallamiento más bajas debido a las altas temperaturas generadas y una capacidad de refrigeración limitada.

Sin embargo, las fuerzas de cizallamiento elevadas aplicadas como un flujo de cizallamiento que es el flujo predominante en extrusoras y mezcladoras, no son, en la mayoría de los casos, suficientes para romper las partículas de polímero de peso molecular elevado en resinas de polietileno multimodales con grandes diferencias de viscosidad entre las fracciones de polímero.

Estos problemas de compatibilidad se aplican, en particular, en el caso de que un componente de peso molecular ultra elevado (UHMW, por sus siglas en inglés) esté incluido en una composición de polietileno para mejorar adicionalmente las propiedades de resistencia, ya que resulta más y más difícil homogeneizar las partículas de peso molecular ultra elevado en la hilera de polímeros.

El documento WO 2013/060736 A1 da a conocer una mezcla de polietilenos de alta densidad en la que el componente de peso molecular ultra elevado se mezcla con un copolímero de polietileno multimodal de alta densidad y se extruye (opcionalmente dos veces) o se amasa para formar dicha mezcla.

El documento EP 1 655 334 A1 da a conocer una composición de polietileno multimodal en la que el componente de peso molecular ultra elevado se polimeriza como una fracción de un procedimiento de polimerización con múltiples etapas.

De este modo, todavía existe una necesidad de procedimientos para incorporar componentes de peso molecular ultra elevado en resinas de polietileno multimodales, de manera que se obtenga una mezcla homogénea con un mínimo de partículas de UHMW, llamados puntos blancos, con una mínima degradación de las cadenas poliméricas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que este objetivo se puede conseguir cuando se mezcla el componente de polietileno de UHMW con una resina de polietileno de peso molecular promedio en peso más bajo en una primera

etapa de mezcla para formar la llamada premezcla. Esta premezcla se mezcla posteriormente con una resina de polietileno para formar la composición de polietileno deseada. Dicha composición muestra, sorprendentemente, una cantidad baja de puntos blancos incluso cuando se mezcla en condiciones suaves a efectos de evitar la degradación.

Características de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento sorprendente de que la homogeneidad mejorada mencionada anteriormente se puede conseguir mediante un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 920 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20 para formar una primera resina de polietileno (A) que tiene un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³, ii) mezclar la primera resina de polietileno (A) con una segunda resina de polietileno (B) que tiene un M_w de igual o más de 50 kg/mol a menos de 700 kg/mol, y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 970 kg/m³ para formar la composición de polietileno multimodal, en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, y en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³.

La presente invención da a conocer, además, una resina de polietileno (A) que comprende una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20, en la que la resina de polietileno (A) tiene un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³.

En un aspecto adicional, la presente invención da a conocer una composición de polietileno que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 920 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20 para formar una primera resina de polietileno (A) que tiene un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³, ii) mezclar la primera resina de polietileno (A) con una segunda resina de polietileno (B) que tiene un M_w de igual o más de 50 kg/mol a menos de 700 kg/mol, y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ para formar la composición de polietileno multimodal, en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, y en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 970 kg/m³.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Una composición de polietileno, según la presente invención, indica un polímero derivado, como mínimo, del 50% en moles de unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero adicionales.

El término 'homopolímero' de ese modo indica un polímero que consiste esencialmente en unidades de monómero de etileno. Debido a los requisitos de una polimerización a gran escala, puede ser posible que el homopolímero de etileno incluya cantidades menores de unidades de comonómero adicionales, que, normalmente, están por debajo del 0,05% en moles, de manera preferente, por debajo del 0,01% en moles del homopolímero de etileno. Por consiguiente, el término "copolímero" indica un polímero derivado de unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero adicionales en una cantidad de más del 0,05% en moles.

Habitualmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que se

han producido bajo condiciones de polimerización diferentes que dan lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones, se denomina como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero de la composición en que consiste. De este modo, por ejemplo, una composición que consiste en sólo dos fracciones se llama "bimodal", mientras que una composición que consiste en tres fracciones se llama "trimodal".

El componente de peso molecular ultra elevado (UHMW) de la composición de polietileno es la fracción que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de 700 kg/mol a 10.000 kg/mol. De este modo, en la redacción de la reivindicación 1, el componente de UHMW indica la fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol.

Para determinar el peso molecular de una resina de poliolefina, componente o fracción, se conocen en la técnica varios procedimientos estadísticos. En la práctica se utilizan cuatro promedios que representan la media ponderada tomada con la fracción molar, la fracción en peso y otras dos funciones que se pueden relacionar con las cantidades medidas:

- Masa molar promedio en número o M_n (también denominada libremente como peso molecular promedio en número) con $M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i$
- Masa molar promedio en masa o M_w (w es para el peso; también denominada habitualmente como promedio en peso) con $M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i$
- Masa molar promedio en Z o M_z con $M_z = \sum M_i^3 N_i / \sum M_i^2 N_i$
- Masa molar promedio en viscosidad o M_v con $M_v = [\sum M_i^{1+a} N_i / \sum M_i N_i]^{1/a}$

Aquí a es el exponente en la ecuación de Mark-Houwink que relaciona la viscosidad intrínseca con la masa molar.

De este modo, para las resinas de polietileno normalmente $M_n < M_v < M_w < M_z$.

El término "resina de base" indica la parte polimérica de la composición sin cargas, tales como negro de carbón. Un experto en la materia comprenderá que las mediciones en cuanto a la resina de base requieren la presencia de estabilizantes.

Además de la resina de base, en la composición de polietileno pueden estar presentes aditivos habituales para su utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo, negro de carbón), estabilizantes (por ejemplo, agentes antioxidantes), antiácidos y/o anti-UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes auxiliares del procesamiento). De manera preferente, la cantidad de estos aditivos es del 10% en peso o menos, de manera más preferente, del 8% en peso o menos, de la manera más preferente, del 5% en peso o menos, de la composición. Además, la composición puede comprender cargas, tales como cargas minerales y modificadores, en una cantidad de hasta el 20% en peso de la composición, de manera preferente, hasta 10% en peso de la composición, siempre que dichas cargas no tengan un impacto negativo sobre las propiedades de la composición. De manera preferente, sin embargo, dichas cargas minerales no están presentes. Para el propósito de la determinación de la homogeneidad de la composición de polietileno por medio del área de puntos blancos, tal como se describe en la sección de ejemplos, la composición de polietileno no comprende ninguna carga mineral, ya que estas cargas alterarían la medición.

De manera preferente, la composición comprende negro de carbón en una cantidad del 8% en peso o menos, de manera más preferente, en una cantidad del 1 al 4% en peso, de la composición total.

De manera más preferente, la cantidad de aditivos diferentes del negro de carbón y las cargas opcionales es del 1% en peso o menos, de manera más preferente, del 0,5% en peso o menos.

El término "mezcla" indica cualquier procedimiento para mezclar componentes de la composición de polietileno, tales como componentes de polietileno y aditivos. Los procedimientos de mezcla adecuados son la mezcla in situ, tales como la polimerización de un compuesto de polietileno en presencia de otro compuesto de polietileno, o la mezcla mecánica, tal como la mezcla en seco de compuestos sólidos, tales como polvos y/o gránulos, la mezcla en estado fundido de compuestos líquidos, tal como masas fundidas de compuestos de polietileno o la mezcla de un compuesto líquido con un compuesto sólido. Los dispositivos para estos procedimientos de mezcla son conocidos en la técnica.

Las extrusoras pueden ser clasificadas como extrusoras pequeñas y extrusoras grandes. Una extrusora se indica como pequeña si la temperatura de la masa fundida en la extrusora podría verse influenciada de manera eficaz por las temperaturas del cilindro de la extrusora mediante la conducción de calor, es decir, mediante calentamiento o enfriamiento externo del cilindro.

General**Procedimiento**5 Primera etapa de mezcla

En el procedimiento, según la presente invención, la fracción de polietileno (A-1) se mezcla en una primera etapa de mezcla con la fracción de polietileno (A-2) para formar la resina de polietileno (A).

10 La proporción en peso de la fracción de polietileno (A-1) con respecto a la fracción de polietileno (A-2) en la resina de polietileno (A) es de 45:55 a 80:20, de manera más preferente, de 47:53 a 75:25, de la manera más preferente, de 50:50 a 70:30.

15 En una realización del procedimiento de la presente invención, la resina de polietileno (A) se forma mediante la mezcla in situ de las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2), de manera preferente, en dos etapas posteriores de un procedimiento de polimerización con múltiples etapas. En dicho procedimiento con múltiples etapas, la resina de polietileno (A) se forma mediante polimerización, respectivamente, copolimerización, de etileno en una cascada de reactores formada, como mínimo, por un primer reactor y un segundo reactor, en el que, de manera preferente, el primer reactor es un reactor de bucle y, de manera más preferente, el segundo reactor es un reactor de fase gaseosa. De este modo, las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2) se polimerizan en las etapas posteriores del reactor, en las que la fracción polimerizada en el segundo reactor se polimeriza en presencia de la fracción polimerizada en el primer reactor.

25 Sin embargo, en la realización preferente del procedimiento de la presente invención, la resina de polietileno (A) se forma mediante la mezcla en estado fundido de las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2).

De este modo, las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2) se pueden alimentar al dispositivo de mezcla en estado fundido como gránulos o como polvo. De manera preferente, la fracción (A-1) se introduce como polvo y la fracción (A-2) se introduce como gránulos.

30 El dispositivo de mezcla en estado fundido tiene normalmente uno o más puertos de alimentación. Para la utilización eficaz de la longitud del husillo, es preferente alimentar ambas fracciones de polietileno (A-1) y (A-2) a través de un puerto de alimentación.

35 Para una extrusora de doble husillo corrotatorio, el puerto de alimentación de la extrusora utilizado en la primera etapa de mezcla está situado, de manera preferente, de manera que la L/D sea de 12 a 20, de manera más preferente, de 14 a 18, en la que L es la distancia desde el puerto de alimentación a la hilera y D es el diámetro.

40 Es posible que la extrusora utilizada en la primera etapa de mezcla tenga un puerto de alimentación adicional aguas abajo del puerto de alimentación mencionado anteriormente. Es preferente entonces que la distancia entre dicho puerto de alimentación adicional y la hilera sea de manera que la proporción de dicha distancia con respecto al diámetro del husillo no sea menos de 10.

45 Sin embargo, es preferente alimentar todos los componentes de polímero a la extrusora a través de un puerto de alimentación.

Los aditivos, tal como se han definido anteriormente, se pueden introducir en la resina de polietileno (A) mediante su alimentación en la primera etapa de mezcla a través de uno cualquiera de dichos uno o más puertos de alimentación.

50 Los dispositivos de mezcla en estado fundido adecuados son mezcladores o extrusoras. Son especialmente adecuadas las extrusoras de doble husillo, tales como, por ejemplo, las extrusoras de doble husillo Leistritz ZSE MAXX, Coperion ZSK, las extrusoras de doble husillo por Japan Steel Works o las extrusoras de doble husillo de Kobe.

55 El punto de ajuste para la temperatura del cilindro en la extrusora es, de manera preferente, de 150°C a 220°C, de manera más preferente, de 160°C a 210°C y, de la manera más preferente, de 170°C a 200°C. Los ajustes de temperatura normalmente se seleccionan para estar cerca de las temperaturas que se generarán en la extrusora en la masa fundida por la fricción a través de la rotación del husillo. Para las pequeñas extrusoras y también para grandes extrusoras durante la puesta en marcha, los cilindros habitualmente se calientan, por ejemplo, mediante bandas eléctricas. Sin embargo, tal como entiende el experto en la materia, las grandes extrusoras trabajan, en general, de forma adiabática y, por tanto, las temperaturas del cilindro no se controlan y se unen prácticamente a las temperaturas generadas en la masa fundida a lo largo de la longitud de la extrusora.

65 El rendimiento se selecciona basándose en el volumen de producción deseado. Tal como entiende el experto en la materia, se puede conseguir un mayor rendimiento mediante extrusoras que tienen un diámetro mayor. Se

presentan principios útiles de escalado para la mezcla, entre otros, en Rauwendaal, Polymer Extrusion, Hanser Publishers, Munich, 1986 (ISBN 3-446-14196-0), en la tabla 8-4 en la página 439. Se muestra que la proporción de las velocidades de salida es directamente proporcional al cubo de la proporción de los diámetros.

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \cdot \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^3$$

en la que V_2 y D_2 son la velocidad de salida y el diámetro de la extrusora grande y V_1 y D_1 son la velocidad de salida y el diámetro de la extrusora pequeña.

Para las extrusoras pequeñas de laboratorio y a escala piloto, un rendimiento dentro de un intervalo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 200 kg/h sería apropiado y para extrusoras a una escala de producción grande, el rendimiento podría ser de aproximadamente 300 a aproximadamente 20.000 kg/h.

En una realización del procedimiento, según la presente invención, la primera resina de polietileno (A) se granula antes de la mezcla con la segunda resina de polietileno (B) para formar la composición de polietileno.

En otra realización del procedimiento, según la presente invención, la primera resina de polietileno (A) se mezcla en forma de polvo con la segunda resina de polietileno (B) para formar la composición de polietileno.

Segunda etapa de la mezcla

En el procedimiento, según la presente invención, la primera resina de polietileno (A) se mezcla en una segunda etapa de mezcla con la segunda resina de polietileno (B) para formar la composición de polietileno.

La proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, de manera más preferente, de 5:95 a 35:65, de la manera más preferente, de 10:90 a 25:75.

De manera preferente, la composición de polietileno se forma mediante la mezcla en estado fundido de la primera resina de polietileno (A) y la segunda resina de polietileno (B).

De este modo, las resinas de polietileno (A) y (B) se pueden alimentar al dispositivo de mezcla en estado fundido como gránulos o como polvo. Cuando se utilizan extrusoras grandes cerca de las instalaciones de producción de polímero, normalmente, es más conveniente alimentar la resina de polietileno (B) como un polvo. Por otro lado, para extrusoras pequeñas o cuando la extrusora se encuentra lejos de las instalaciones de producción puede ser más conveniente alimentar la resina de polietileno (B) como gránulos.

Para una extrusora de doble husillo corrotatorio, el puerto de alimentación de la extrusora utilizado en la segunda etapa de mezcla se encuentra, de manera preferente, situado, de manera que L/D sea de 18 a 30, de manera más preferente, de 20 a 26, en la que L es la distancia desde el puerto de alimentación a la hilera y D es el diámetro. Es posible que la extrusora utilizada en la primera etapa de mezcla tenga un puerto de alimentación adicional aguas abajo de la puerta de alimentación mencionada anteriormente. Por lo tanto, es preferente que la distancia entre dicho puerto de alimentación adicional y la hilera sea tal, que la proporción de dicha distancia al diámetro del husillo no sea menor de 10. Sin embargo, es preferente alimentar todos los componentes poliméricos a la extrusora a través de un puerto de alimentación. Para extrusoras/mezcladores de doble husillo contrarrotatorios, que normalmente son más cortos en longitud en comparación con las extrusoras de doble husillo corrotatorios, por ejemplo Kobe LCM y Japan Steel Works CIM, todos los componentes se alimentan, de manera preferente, a través de un puerto de alimentación.

Se pueden introducir aditivos, tales como los definidos anteriormente, en la composición de polietileno mediante su alimentación en la segunda etapa de mezcla a través de uno cualquiera de dicho uno o más puertos de alimentación. Sin embargo, es posible, y a veces incluso es preferente, introducir todos los aditivos necesarios durante la primera etapa de mezcla, tal como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, lo más preferente es mezclar en seco las resinas de polietileno (A) y (B) e introducir dicha mezcla en seco a través de un puerto de alimentación en el dispositivo de mezcla en estado fundido.

Durante la mezcla en seco de las resinas de polietileno (A) y (B) se pueden añadir aditivos, tal como se han definido anteriormente.

Los dispositivos de mezcla en estado fundido adecuados son mezcladores o extrusoras. Son especialmente adecuadas las extrusoras de doble husillo, tales como las extrusoras ZSK de Coperion, las extrusoras de doble husillo CIMP y TEX de Japan Steel Works y Kobe LCM y las extrusoras de doble husillo KTX. Para cada tipo de extrusora, el diámetro puede seleccionarse basándose en la tasa de producción deseada utilizando los principios descritos anteriormente. El diámetro, en general, se indica en el nombre de la extrusora, tal como ZSK40 (extrusora

de 40 mm), ZSK80 (extrusora de 80 mm) y CIMP-90 (extrusora de 90 mm).

De manera preferente, el segundo dispositivo de homogeneización tiene un diámetro que es igual o mayor que el diámetro del primer dispositivo de homogeneización. De manera especialmente preferente, el segundo dispositivo de homogeneización tiene un diámetro mayor que el primer dispositivo de homogeneización.

El punto de ajuste para la temperatura del cilindro en la extrusora es, de manera preferente, de 150°C a 250°C, de manera más preferente, de 170°C a 230°C y, de la manera más preferente, de 200°C a 220°C. Los ajustes de temperatura normalmente se seleccionan para estar cerca de las temperaturas que se generarán en la extrusora en la masa fundida por la fricción a través de la rotación del husillo. Para las pequeñas extrusoras y también para grandes extrusoras durante la puesta en marcha, los cilindros habitualmente se calientan, por ejemplo, mediante bandas eléctricas. Sin embargo, tal como entiende el experto en la materia, las grandes extrusoras trabajan, en general, de forma adiabática y, por tanto, las temperaturas del cilindro no se controlan.

La velocidad del husillo en la extrusora de doble husillo corrotatorio es, de manera preferente, de 100 min⁻¹ a 220 min⁻¹, de manera más preferente, de 120 min⁻¹ a 180 min⁻¹. Para el mezclador de doble husillo contrarrotatorio, la velocidad del husillo es normalmente más elevada, de manera preferente, de 200 min⁻¹ a 550 min⁻¹, de manera más preferente, de 260 min⁻¹ a 500 min⁻¹. La velocidad del husillo se relaciona a menudo con el rendimiento en kg/hora de la extrusora, por ejemplo, para una extrusora grande de dos velocidades, se elige la velocidad más elevada cuando objetivo es producir cerca de la capacidad nominal y se elige a menudo la velocidad más baja cuando se buscan condiciones más suave y/o rendimientos más bajos. Con una transmisión de velocidad variable, las condiciones de extrusión son más fáciles de adaptar a un rendimiento particular y a condiciones de homogeneización requeridas.

De nuevo, el rendimiento se establece mediante el volumen de producción deseado. Para los propósitos de escalado la explicación proporcionada para el primer dispositivo de homogeneización es válido también para el segundo dispositivo de homogeneización. De manera preferente, la composición de polietileno que sale del dispositivo de mezcla en estado fundido se granula antes de su almacenamiento.

Los diferentes componentes de la composición de polietileno, según la presente invención, y obtenibles, según el procedimiento según la presente invención, se caracterizan de la siguiente manera:

Resina de polietileno (A)

La resina de polietileno (A) comprende fracciones de polietileno (A-1) y (A-2) que se mezclan según el procedimiento de la presente invención.

De manera preferente, la resina de base de la resina de polietileno (A) consiste en las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2).

La proporción en peso de la fracción de polietileno (A-1) con respecto a la fracción de polietileno (A-2) en la resina de polietileno (A) es de 45:55 a 80:20, de manera más preferente, de 47:53 a 75:25, de la manera más preferente, de 50:50 a 70:30.

La resina de polietileno (A) puede comprender aditivos, tal como se ha definido anteriormente.

La resina de polietileno (A) se caracteriza por las siguientes propiedades:

M_w

La resina de polietileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso *M_w* de 200 kg/mol a 1.500 kg/mol, de manera preferente, de 250 kg/mol a 1.200 kg/mol, de la manera más preferente, de 300 kg/mol a 1.000 kg/mol, tal como se determina mediante CPG.

MFR₅

La resina de polietileno (A) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez *MFR₅* (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,01 g/10 min a 4,5 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 4,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

Densidad

La resina de polietileno (A) tiene una densidad de igual o más de 910,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 912,0 kg/m³ a igual o menos de 959,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 915,0 kg/m³ a igual o menos de 958,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Área de puntos blancos (WSA)

5 La resina de polietileno (A) tiene, de manera preferente, un área de puntos blancos de 1,0 a 6,0, de manera más preferente, de 1,3 a 5,0.

Fracción de polietileno (A-1)

10 La fracción de polietileno (A-1) puede comprender aditivos, tal como se han definido anteriormente.

La fracción de polietileno (A-1) puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno, de manera preferente, un homopolímero de etileno, y se caracteriza por las siguientes propiedades:

Mv

15 La fracción de polietileno (A-1) tiene un peso molecular promedio en viscosidad Mv de 700 kg/mol a 10.000 kg/mol, de manera preferente, de 800 kg/mol a 5.000 kg/mol, de la manera más preferente, de 1.000 kg/mol a 2.500 kg/mol, tal como se determina según la norma ASTM 4020-81.

Densidad

20 La fracción de polietileno (A-1) tiene una densidad de igual o más de 920,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 925,0 kg/m³ a igual o menos de 950,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 930,0 kg/m³ a igual o menos de 940,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Fracción de polietileno (A-2)

30 La fracción de polietileno (A-2) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno unimodal o multimodal.

Es preferente que la fracción de polietileno (A-2) sea multimodal.

35 De manera preferente, la fracción de polietileno (A-2) es un copolímero de etileno, como mínimo, con una unidad de comonomero de alfa-olefina. La unidad de comonomero de alfa-olefina se selecciona, de manera preferente, de unidades de comonomero de alfa-olefina con 3 a 12 átomos de carbono, de manera más preferente, con 4 a 8 átomos de carbono. Las unidades de comonomero de alfa-olefina adecuadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De este modo, el 1-buteno y el 1-hexeno son los más preferentes.

La fracción de polietileno (A-2) puede comprender aditivos, tal como se han definido anteriormente.

Mw

45 La fracción de polietileno (A-2) tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 50 kg/mol a 500 kg/mol, de manera preferente, de 70 kg/mol a 500 kg/mol, de la manera más preferente, de 100 kg/mol a 300 kg/mol, tal como se determina por CPG.

MFR₅

50 La fracción de polietileno (A-2) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,05 g/10 min a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 3,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

Densidad

55 La fracción de polietileno (A-2) tiene una densidad de igual o más de 910,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 915,0 kg/m³ a igual o menos de 955,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 920,0 kg/m³ a igual o menos de 950,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Polimerización

60 La fracción de polietileno (A-2) se produce, en general, mediante un procedimiento con múltiples etapas, es decir, un procedimiento que utiliza, como mínimo, dos reactores, uno para la producción de un componente de peso molecular más bajo y un segundo para producir un componente de peso molecular más elevado. Estos reactores se pueden utilizar en paralelo, en cuyo caso los componentes deben mezclarse después de la producción. De manera más habitual, los reactores se utilizan en serie, de manera que los productos de un reactor se utilizan como material

de partida en el siguiente reactor, por ejemplo, un componente se forma en el primer reactor y el segundo se forma en el segundo reactor en presencia del primer componente. De esta manera, los dos componentes se mezclan más íntimamente, ya que uno se forma en presencia del otro.

5 Las reacciones de polimerización utilizadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo, polimerizaciones en fase gaseosa, fase en suspensión, en fase líquida, utilizando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos, etc.

10 La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o de manera discontinua, de manera preferente, la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

Los procedimientos de dos etapas conocidos son, por ejemplo, procedimientos en fase líquida-fase líquida, procedimientos en fase gaseosa-fase gaseosa y procedimientos en fase líquida-fase gaseosa. Se sabe también que
15 estos procedimientos de dos etapas pueden combinarse adicionalmente con una o más etapas adicionales de polimerización seleccionadas de procedimientos de polimerización en fase gaseosa, en fase en suspensión o en fase líquida.

La fracción de polietileno (A-2) se produce, de manera preferente, en un procedimiento con múltiples etapas, en el
20 que se producen polímeros (componentes) de peso molecular más bajo y de peso molecular más elevado en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden.

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

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

Resina de polietileno (B)

35 La resina de polietileno (B) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno unimodal o multimodal.

Es preferente que la resina de polietileno (B) sea multimodal.

De manera preferente, la resina de polietileno (B) es un copolímero de etileno, como mínimo, con una unidad de
40 comonómero de alfa-olefina. La unidad de comonómero de alfa-olefina se selecciona, de manera preferente, de unidades de comonómero de alfa-olefina con 3 a 12 átomos de carbono, de manera más preferente, con 4 a 8 átomos de carbono. Las unidades de comonómero de alfa-olefina adecuadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De este modo, el 1-buteno y el 1-hexeno son los más preferentes.

45 La resina de polietileno (B) puede comprender aditivos, tal como se han definido anteriormente.

M_w

La resina de polietileno (B) tiene un peso molecular promedio en peso *M_w* de 50 kg/mol a menos de 700 kg/mol, de
50 manera preferente, de 70 kg/mol a 500 kg/mol, de la manera más preferente, de 100 kg/mol a 300 kg/mol, tal como se determina por CPG.

MFR₅

55 La resina de polietileno (B) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez *MFR₅* (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,05 g/10 min a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 3,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

Densidad

60 La resina de polietileno (B) tiene una densidad de igual o más de 910,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 915,0 kg/m³ a igual o menos de 955,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 920,0 kg/m³ a igual o menos de 950,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

65

Polimerización

La resina de polietileno (B) se produce normalmente mediante un procedimiento con múltiples etapas, es decir, un procedimiento que utiliza, como mínimo, dos reactores, uno para la producción de un componente de peso molecular más bajo y un segundo para producir un componente de peso molecular más elevado. Estos reactores se pueden utilizar en paralelo, en cuyo caso los componentes deben mezclarse después de la producción. De manera más habitual, los reactores se utilizan en serie, de manera que los productos de un reactor se utilizan como material de partida en el siguiente reactor, por ejemplo, un componente se forma en el primer reactor y el segundo se forma en el segundo reactor en presencia del primer componente. De esta manera, los dos componentes se mezclan más íntimamente, ya que uno se forma en presencia del otro.

Las reacciones de polimerización utilizadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo, polimerizaciones en fase gaseosa, fase en suspensión, en fase líquida, utilizando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos, etc.

La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o de manera discontinua, de manera preferente, la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

Los procedimientos de dos etapas conocidos son, por ejemplo, procedimientos en fase líquida-fase líquida, procedimientos en fase gaseosa-fase gaseosa y procedimientos en fase líquida-fase gaseosa. Se sabe también que estos procedimientos de dos etapas pueden combinarse adicionalmente con una o más etapas adicionales de polimerización seleccionadas de procedimientos de polimerización en fase gaseosa, en fase en suspensión o en fase líquida.

La resina de polietileno (B) se produce, de manera preferente, en un procedimiento con múltiples etapas, en el que se producen polímeros (componentes) de peso molecular más bajo y de peso molecular más elevado en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden.

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

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

La resina de polietileno (B) puede ser diferente de la fracción de polietileno (A-2), como mínimo, en una de las propiedades definidas anteriormente.

En una realización preferente, la resina de polietileno (B) es la misma que la fracción de polietileno (A-2).

45 Composición de polietileno

La composición de polietileno multimodal, según la presente invención, comprende resinas de polietileno (A) y (B) que se mezclan, según el procedimiento de la presente invención.

De manera preferente, la resina de base de la composición consiste en las resinas de polietileno (A) y (B).

La composición puede comprender aditivos, tal como se han definido anteriormente.

La proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, de manera más preferente, de 3:97 a 45:55, de manera más preferente, de 5:95 a 40:60, de manera aún más preferente, de 7:93 a 30:70, de manera aún más preferente, de 8:92 a 25:75 y, de la manera más preferente, de 10:90 a 20:80.

De manera preferente, la cantidad de fracción de polietileno (A-1) en la composición de polietileno es del 0,5% en peso al 30% en peso, de manera más preferente, del 1% en peso al 25% en peso, de manera más preferente, del 2% en peso al 20% en peso, de manera aún más preferente, del 3% en peso al 18% en peso, de manera aún más preferente, del 4% en peso al 16% en peso y, de la manera más preferente, del 4% en peso al 14% en peso de la composición total de polietileno.

La composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades:

MFR₅

- 5 La composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 10,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,03 g/10 min a 9,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,05 g/10 min a 8,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

MFR₂₁

- 10 La composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 0,5 g/10 min a 300 g/10 min, de manera preferente, de 0,7 g/10 min a 250 g/10 min y, de la manera más preferente, de 1,0 g/10 min a 200 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

Densidad

- 15 La composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 910,0 kg/m³ a igual o menos de 970,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 912,0 kg/m³ a igual o menos de 969,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 915,0 kg/m³ a igual o menos de 968,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

- 20 La densidad de la composición está influenciada por la densidad de la resina de base y se puede ajustar, además, mediante la cantidad de carga, habitualmente, negro de carbón, en la composición.

- 25 La densidad de la resina de base está influenciada principalmente por la cantidad y el tipo de comonomero. Además de eso, la naturaleza del polímero que se origina principalmente a partir del catalizador utilizado, así como el índice de fluidez, desempeñan un papel. Además de eso, hay que destacar que el comonomero no tiene por qué ser un único comonomero. Las mezclas de comonomeros son también posibles.

La composición se caracteriza, además, por propiedades reológicas específicas.

- 30 *Viscosidad compleja $\eta_{0,1}$*

- 35 La composición, según la presente invención, de manera preferente, tiene una viscosidad compleja determinada para el módulo de cizalladura complejo de 0,1 kPa, $\eta_{0,1}$, de 5.000 Pa·s a 100.000 Pa·s, de manera más preferente, de 6.000 Pa·s a 85.000 Pa·s, de manera incluso más preferente, de 8.000 Pa·s a 70.000 Pa·s y, de la manera más preferente, de 10.000 Pa·s a 55.000 Pa·s. Para ciertas aplicaciones, tales como tuberías de HD, tuberías de MD o aplicaciones de moldeo por inyección, $\eta_{0,1}$ puede ser de 5.000 Pa·s a 400.000 Pa·s, de manera preferente, de 6.000 Pa·s a 350.000 Pa·s, de manera aún más preferente, de 8.000 Pa·s a 300.000 Pa·s y, de la manera más preferente, de 10.000 Pa·s a 250.000 Pa·s.

- 40 Las viscosidades determinadas a frecuencias o velocidades de cizalladura bajas, tales como $\eta_{0,1}$, son medidas para el peso molecular de una composición de polietileno, ya que son directamente proporcionales al peso molecular promedio en peso Mw. De este modo, también se pueden utilizar como medidas para la degradación de la composición de polietileno mediante la comparación de $\eta_{0,1}$ de la composición final después de la mezcla de la primera resina de polietileno (A) con la segunda resina de polietileno (B), $\eta_{0,1}$ (composición) y $\eta_{0,1}$ de la segunda resina de polietileno (B) antes de la mezcla, $\eta_{0,1}$ (B).

- 50 Es preferente que la proporción de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,1 rad/s de la composición de polietileno multimodal, $\eta_{0,1}$ (composición), con respecto a la viscosidad compleja determinada a una frecuencia de 0,1 rad/s de la resina de polietileno (B), $\eta_{0,1}$ (B), esté en el intervalo de 1,1 a 2,5, de manera más preferente, de 1,2 a 2,3, de manera aún más preferente, de 1,25 a 2,0 y, de la manera más preferente, de 1,3 a 1,7.

SHI_{0,1/100}

- 55 La composición tiene, de manera preferente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 7 a 30, de manera más preferente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 8 a 25, de manera incluso más preferente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 9 a 20 y, de la manera más preferente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 10 a 17.

- 60 El índice de adelgazamiento por cizalladura es una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares de la composición de polietileno.

Área de puntos blancos (WSA)

- 65 La composición de polietileno, según la presente invención, de manera preferente, tiene un área de puntos blancos de no más del 5,0%, de manera más preferente, no más del 4,0%, de manera aún más preferente, no más del 3,0%, de manera incluso más preferente, no más de 2,0% y, de la manera más preferente, no más del 1,5%. El límite

inferior del área de puntos blancos es habitualmente del 0,01%.

Calificación ISO

5 La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una calificación ISO de no más de 7,0, de manera más preferente, no más de 6,0, de manera incluso más preferente, no más de 4,0, de la manera más preferente, no más de 3,5. El límite inferior de la calificación ISO es habitualmente 0,1.

10 La prueba del área de puntos blancos y la calificación ISO son medidas de la homogeneidad de una composición de polietileno. Cuando se combinan composiciones de polietileno, por ejemplo, para la producción de tuberías, los llamados "puntos blancos" aparecen en el material compuesto. Estos puntos blancos tienen habitualmente un tamaño de menos de 10 a aproximadamente 50 micrómetros y consisten en aglomerados/partículas de polímero de peso molecular elevado, no pigmentados, que no se han dispersado adecuadamente en la composición. Estas faltas de homogeneidad en las composiciones poliméricas pueden aumentar la rugosidad de la superficie de los artículos producidos de las mismas y deteriorar sus propiedades de resistencia.

15 Se sabe que la homogeneidad de una composición de polímero multimodal se puede mejorar mediante la aplicación de múltiples etapas de combinación y/o condiciones de combinación particulares a la resina procedente del reactor. Estas medidas, sin embargo, tienen la desventaja de que están asociadas a un aumento significativo en los costes de producción de la composición y, posiblemente, la degradación del polímero.

Aplicaciones

25 Las composiciones de polietileno producidas, según la presente invención, son adecuadas para diferentes aplicaciones, tales como recubrimientos de tubos de acero, aplicaciones en tuberías de alta densidad (HD), aplicaciones en películas, tales como películas de densidad lineal baja (LLD), películas de densidad media (MD) y películas de alta densidad (HD), aplicaciones en moldeo por inyección y revestimiento de cables. Para estas diferentes aplicaciones, la composición de polietileno tiene las siguientes propiedades:

30 Recubrimiento de tubos de acero

Para recubrimiento de tubos de acero, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 g/10 min a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

40 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 935,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 936,5 kg/m³ a igual o menos de 957,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 938,0 kg/m³ a igual o menos de 955,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

La composición tiene, de manera preferente, un peso molecular promedio en peso Mw de 50 kg/mol a 300 kg/mol, de manera más preferente, de 70 kg/mol a 250 kg/mol, tal como se determina por CPG.

45 Películas de LLD

Para las películas de LLD, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,6 g/10 min a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,8 g/10 min a 3,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

55 La composición tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 10 g/10 min a 100 g/10 min, de manera preferente, de 12 g/10 min a 80 g/10 min y, de la manera más preferente, de 15 g/10 min a 70 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 910,0 kg/m³ a igual o menos de 930,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 912,5 kg/m³ a igual o menos de 927,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 915,0 kg/m³ a igual o menos de 925,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

60 La composición tiene, de manera preferente, un peso molecular promedio en peso Mw de 100 kg/mol a 350 kg/mol, de manera más preferente, de 130 kg/mol a 300 kg/mol, tal como se determina por CPG.

Películas de MD

65 Para las películas de MD, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de

fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 2,5 g/10 min a 50 g/10 min, de manera preferente, de 3,5 g/10 min a 40 g/10 min y, de la manera más preferente, de 5 g/10 min a 30 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 5 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 925,0 kg/m³ a igual o menos de 945,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 927,5 kg/m³ a igual o menos de 943,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 930,0 kg/m³ a igual o menos de 940,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Películas de HD

- 10 Para las películas de HD, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 2,5 g/10 min a 20 g/10 min, de manera preferente, de 3 g/10 min a 15 g/10 min y, de la manera más preferente, de 4 g/10 min a 10 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 15 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 970,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 942,0 kg/m³ a igual o menos de 965,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 945,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Moldeo por inyección

- 20 Para el moldeo por inyección, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂ (190°C, 2,16 kg) de 0,2 g/10 min a 4,0 g/10 min, de manera preferente, de 0,4 g/10 min a 3,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 25 La composición tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 15 g/10 min a 300 g/10 min, de manera preferente, de 20 g/10 min a 250 g/10 min y, de la manera más preferente, de 25 g/10 min a 200 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 30 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 935,0 kg/m³ a igual o menos de 955,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 936,5 kg/m³ a igual o menos de 952,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 938,0 kg/m³ a igual o menos de 950,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Tuberías de HD

- 35 Para las tuberías de HD, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,08 g/10 min a 0,7 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 0,4 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 40 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 945,0 kg/m³ a igual o menos de 965,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 946,5 kg/m³ a igual o menos de 964,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 948,0 kg/m³ a igual o menos de 963,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Tuberías de MD

- 45 Para las tuberías de MD, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 g/10 min a 1,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,08 g/10 min a 0,7 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 g/10 min a 0,6 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 50 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 930,0 kg/m³ a igual o menos de 945,0 kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 930,0 kg/m³ a igual o menos de 940,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

Revestimiento de cables

- 55 Para el revestimiento de cables, la composición, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,1 g/10 min a 3,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,2 g/10 min a 2,5 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,3 g/10 min a 3,0 g/10 min, tal como se determina según la norma ISO 1133.

- 60 La composición tiene, de manera preferente, una densidad de igual o más de 918,0 kg/m³ a igual o menos de 965,0

kg/m³, de manera más preferente, de igual o más de 920,0 kg/m³ a igual o menos de 962,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, de igual o más de 930,0 kg/m³ a igual o menos de 960,0 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 1183-1:2004.

5 Ejemplos:

1. Procedimientos de determinación

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₅ de polietileno se mide a una temperatura de 190°C y una carga de 5 kg, el MFR₂ de polietileno a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg y el MFR₂₁ de polietileno se mide a una temperatura de 190°C y una carga de 21,6 kg. La cantidad FRR (proporción de la fluidez) indica la proporción de fluidez a diferentes cargas. De este modo, FRR_{21/5} indica el valor de MFR₂₁/MFR₅.

a) Densidad

La densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183-1:2004 Procedimiento A en muestras moldeadas por compresión preparadas según la norma EN ISO 1872-2 (febrero del 2007) y se indica en kg/m³.

b) Contenido de comonómeros

Se utilizó resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonómero de los polímeros.

Se registraron espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H} en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funcionaba a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda con rotación al ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ¹³C a 150°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de circonio de 7 mm de diámetro externo y se giró a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación exacta. Se utilizó una excitación de pulso único estándar {[1], [2], [6]} utilizando el NOE de transición en retrasos cortos de reciclo de 3s {[1], [3]} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {[4], [5]}. Se obtuvieron un total de 1.024 (1k) de transiciones por espectro. Esta configuración se eligió debido a su alta sensibilidad hacia contenidos de comonómero bajos.

Los espectros de RMN cuantitativos de ¹³C{¹H} se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas utilizando programas de automatización de análisis espectral a medida. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la señal principal de metileno (δ+) a 30,00 ppm {[9]}.

Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de 1-hexeno {[9]} y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los otros monómeros presentes en el polímero.

$$H = I_{B4}$$

Sin observar otras señales indicativas de otras secuencias de comonómero, es decir, la incorporación de comonómeros consecutivos, se calculó el contenido total de comonómero de 1-hexeno basándose únicamente en la cantidad de secuencias aisladas de 1-hexeno:

$$H_{total} = H$$

Se observaron señales características resultantes de grupos terminales saturados. El contenido de dichos grupos terminales saturados se cuantificó utilizando el promedio de la integral de las señales a 22,84 y 32,23 ppm asignadas a los sitios 2s y 2s, respectivamente:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

El contenido relativo de etileno se cuantificó utilizando la integral de las señales principales de metileno (δ+) a 30,00 ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta+}$$

El contenido total de comonómero de etileno se calculó basándose en las señales principales de metileno y representa las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonómero o grupos terminales observados:

$$E_{\text{total}} = E + (5/2)*B + (3/2)*S$$

La fracción molar total de 1-hexeno en el polímero se calculó, a continuación, como:

$$fH = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

La incorporación de comonomero total de 1-hexeno en porcentaje en moles se calculó a partir de la fracción molar de la manera habitual:

$$H [\% \text{ en moles}] = 100 * fH$$

La incorporación de comonomero total de 1-hexeno en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la manera estándar:

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (fH * 84,16) / ((fH * 84,16) + ((1-fH) * 28,05))$$

[1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207: 382.

[2] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208: 2128.

[3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37: 813.

[4] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239

[5] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., Mag. Res. en Chem. 2007 45, S1, S198

[6] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373

[7] Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

[8] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

[9] J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

c) Parámetros reológicos

La caracterización de las masas fundidas de polímero mediante mediciones de cizalladura dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de tensión controlada ARES (TA Instruments), equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en placas moldeadas por compresión utilizando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo una tensión en el régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de corte oscilatorio se realizaron a 230°C aplicando un intervalo de frecuencias entre 0,0631 y 100 rad/s y estableciendo un espacio de 2,0 mm.

En un experimento de corte dinámico, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación o tensión por cizallamiento variable sinusoidal (modo controlado de deformación y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que se puede expresar mediante:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de la tensión sinusoidal resultante puede indicarse mediante

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente; ω es la frecuencia angular; δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la deformación aplicada y la respuesta de la tensión); t es el tiempo.

Los resultados de la prueba dinámica se expresan habitualmente mediante varias funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento por cizalladura, G' , el módulo de pérdida por cizalladura, G'' , el módulo de cizalladura complejo, G^* , la viscosidad de cizalladura compleja, η^* , la viscosidad de cizalladura dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalladura complejo η'' y la tangente de pérdida, $\tan \eta$, que se pueden expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (8)$$

La determinación del llamado índice de adelgazamiento por cizalladura, que se correlaciona con MWD y es independiente del Mw, se realiza tal como se describe en la ecuación 9.

$$SHI(x/y) = \eta^*_{\omega=x \text{ rad/s}} / \eta^*_{\omega=y \text{ rad/s}} \quad (9)$$

Por ejemplo, el $SHI_{(0,1/100)}$ se define como la proporción de la viscosidad compleja determinada a una frecuencia de 0,1 rad/s con respecto a la viscosidad compleja determinada a una frecuencia de 100 rad/s.

Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

De este modo, por ejemplo, $\eta^*_{300\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{300\text{rad/s}}$) se utiliza como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s y $\eta^*_{0,05\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{0,05\text{rad/s}}$) se utiliza como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s.

Los valores se determinan mediante un procedimiento de interpolación de un solo punto, tal como se define mediante el software Rheoplus. En la interpolación, se aplicaron las opciones de Rheoplus "*Interpolate y-values to x-values from parameter*" ("Interpolación de los valores de y a los valores de x del parámetro") y "*logarithmic interpolation type*" ("tipo de interpolación logarítmica").

Referencias:

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions" ("Caracterización reológica de fracciones de polietileno") Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11^a (1992), 1, 360-362

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" ("La influencia de la estructura molecular en algunas propiedades reológicas de polietileno", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers ("Definición de los términos relativos a las propiedades mecánicas no finales de polímeros, Pure & Appl. Chem., Volumen 70, No. 3, pág. 701-754, 1998.

d) Peso molecular

Se determinaron los pesos moleculares promedio (M_z , M_w y M_n), la distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descritos por el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , en el que A_i y M_i son el área de la parte del pico cromatográfico y el peso molecular (M_w) de poliolefina.

Se utilizó un instrumento de CPG PolymerChar, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 160°C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003), como mínimo, con 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP utilizadas son tal como se describen por la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0-9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C bajo agitación continua suave en el autoinyector de muestras del instrumento de CPG.

e) Área de puntos blancos (WSA) y calificación ISO

Se analiza una muestra de la composición (incluyendo un pigmento para hacer que la falta de homogeneidad sea visible, es decir, negro de carbón añadido al ejemplo de referencia 1 en una cantidad que se indica a continuación) que se obtiene después de las etapas de combinación, tal como se describe para los diferentes ejemplos a continuación, mediante la obtención en primer lugar de 6 cortes de micrótopo de 6 partes diferentes de la muestra (grosor de aproximadamente 10 micrómetros, diámetro de 3 a 5 mm).

Se realizaron cortes de micrótopo con un grosor de aproximadamente 10 µm a partir de 6 gránulos de la muestra respectiva perpendicular a la dirección de extrusión. Los cortes de micrótopo se caracterizaron mediante microscopía de luz (microscopio ZEISS Axioimager) con una ampliación de 100 cuantitativamente utilizando el procedimiento de área de puntos blancos con software SCANDIUM. En este procedimiento, todas las áreas detectadas de partículas blancas en todos los cortes de cada muestra se agrupan y se relacionan con el área total de investigación (1,63 mm²). El área investigada de cada corte se eligió de forma aleatoria.

Las mismas imágenes utilizadas para WSA también se evaluaron para la calificación siguiendo la norma ISO 18553.

f) Peso molecular promedio en viscosidad del UHMWPE

El peso molecular promedio en viscosidad del polietileno de peso molecular ultra elevado se determinó según la norma ASTM 4020-81.

2. Figuras

Las figuras 1 y 2 muestran el diseño de husillo de las extrusoras utilizadas para la producción de las premezclas y los polímeros de los ejemplos según la presente invención.

Figura 1: Diseño de husillo Leistritz ZSE 27 MAXX para la producción de las premezclas

Alimentación de materia prima en la flecha en la parte superior de la figura; salida de la masa fundida a la izquierda

Figura 2: Diseño de husillo Coperion ZSK 40 para la producción de los polímeros de los ejemplos según la presente

invención

Alimentación de materia prima en la flecha; salida de la masa fundida a la derecha

3. Ejemplos

a) Polimerización del ejemplo de referencia 1 (ER1)

Se hizo funcionar un reactor de bucle que tenía un volumen de 50 dm³ de forma continua a una temperatura de 60°C y una presión de 62 bar. En el reactor se introdujeron 42 kg/h de propano como diluyente, 2 kg/h de etileno y 35 g/h de hidrógeno. Además, se introdujeron en el reactor 6,3 g/h de un componente catalizador de polimerización sólido comercializado por BASF bajo el nombre comercial de Lynx 200, junto con cocatalizador de trietilaluminio, de manera que la proporción de aluminio con respecto a titanio era de 30 mol/mol. La velocidad de producción del polímero fue de aproximadamente 1,8 kg/h.

La suspensión del reactor de bucle de 50 dm³ se extrajo y se transfirió de forma continua a otro reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y que se hizo funcionar a una temperatura de 95°C y una presión de 60 bar. En el reactor, se introdujeron diluyente propano adicional, etileno e hidrógeno. La concentración de etileno en la mezcla de fluido fue del 3,4% en moles, basándose en el número total de moles en la mezcla de fluido, la proporción molar de hidrógeno con respecto a etileno fue de 650 mol/kmol. La velocidad de producción de polímero fue de 32 kg/h y el MFR₂ del homopolímero de etileno fue de 500 g/10 min.

La suspensión del reactor de bucle se extrajo mediante la utilización de patas de sedimentación en un recipiente de vaporización instantánea que funcionaba a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar, en el que se extrajo del polímero el hidrógeno y la mayor parte de los hidrocarburos. El homopolímero de etileno se dirigió a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado que funcionaba a una temperatura de 85°C y una presión de 20 bar. En el reactor, se introdujeron etileno adicional, comonomero de 1-buteno, hidrógeno y nitrógeno como gas inerte. La concentración de etileno fue del 11% en moles, basándose en el número total de moles en la mezcla gaseosa. Se añadieron hidrógeno y 1-buteno, de manera que el polímero bimodal tenía una densidad de 943 kg/m³, un MFR₅ de 2 g/10 min y un peso molecular promedio en peso Mw de 129 kg/mol. La separación entre el polímero producido en el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa fue de 50/50.

El polvo de polímero resultante se secó a partir de los hidrocarburos y se mezcló con 3.000 ppm de Irganox B225, 1.000 ppm de estearato de calcio y el 2,4% de negro de carbón, basándose en la composición final. A continuación, una parte de la mezcla se extruyó en gránulos mediante la utilización de una extrusora de doble husillo CIM90P (fabricado por Japan Steel Works).

b) Producción de las premezclas

PB1:

Se mezcló un polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE-GC002, suministrado por Jingchem Corporation, Pekín, China, y que tenía un peso molecular promedio en viscosidad de 1.650.000 g/mol, una densidad de 0,934 g/cm³, una densidad aparente de 0,42 g/cm³ y un contenido de materia volátil del 0,12% en peso, con Irganox B225 y estearato de calcio, de manera que la mezcla en polvo contenía 0,3 partes por cien de B225 y 0,15 partes por cien de estearato de calcio. Esta mezcla en polvo se dosificó por separado en la tolva de una extrusora junto con gránulos de polímero bimodal también dosificados por separado, producidos según el ejemplo de referencia 1 anterior, de manera que la mezcla final de PB1 contenía el 50% en peso de la mezcla de UHMWPE-aditivos y el 50% en peso de los gránulos del ejemplo de referencia 1. Ambos componentes se extruyeron utilizando una extrusora de doble husillo Leistritz ZSE 27 MAXX (diámetro de husillo 28,3 mm, DO/DI 1,66) con un diseño de husillo según la figura 1 (L/D 18). La temperatura del cilindro ajustada durante la extrusión fue de 170°C y la velocidad del husillo fue de 500 min⁻¹. A la salida de la extrusora se hizo pasar la masa fundida a través de una placa de hilera y se cortó en gránulos. El rendimiento fue de 10 kg/h.

El área de puntos blancos se determinó a partir del polímero de PB1 y se observó que era del 2,36%.

PB2:

Para la producción de PB2, se repitió el procedimiento de producción de PB1, excepto que la temperatura del cilindro ajustado se mantuvo en 200°C.

El área de puntos blancos del polímero de PB2 fue del 1,3%.

PB3:

Para la producción de PB3, se repitió el procedimiento para la producción de PB2, excepto que la cantidad de la mezcla UHMWPE-aditivos fue del 70% en peso y la cantidad de los gránulos del ejemplo de referencia 1 fue del

30% en peso.

El área de puntos blancos del polímero de PB3 fue del 1,8%.

5 c) Producción de los ejemplos según la invención

Ejemplo de la invención 1 (Ej1):

10 Se realizó una mezcla seca de los gránulos producidos según el ejemplo de referencia 1 (80% en peso) y los gránulos de la premezcla PB1 (20% en peso). A continuación, la mezcla se extruyó en una extrusora de doble husillo Coperion ZSK40 con un diseño de husillo según la figura 2. Se ajustó un programa de temperaturas en ascenso de 200°C a 220°C, la velocidad del husillo fue de 150 min⁻¹ y el rendimiento fue de 25 kg/h. Al final de la extrusora, la masa fundida se hizo pasar a través de una placa de hilera, se enfrió en un baño de agua y cortó en gránulos. A partir de los gránulos, se midió la dispersión (como el área de puntos blancos) y la viscosidad dinámica. La tabla 1 muestra el WSA, $\eta_{0,1}$ y η_{100} .

Ejemplo de la invención 2 (Ej2):

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo de la invención 1, excepto que se utilizaron los gránulos de la premezcla PB2 en lugar de los de la premezcla PB1. La tabla 1 muestra la viscosidad y el WSA.

Ejemplo de la invención 3 (Ej3):

25 Se siguió el procedimiento del ejemplo de la invención 1, excepto que se utilizaron los gránulos de la premezcla PB3, de manera que la cantidad de material del ejemplo de referencia 1 fue del 85,7% en peso y la cantidad del material de la premezcla PB3 fue del 14,3% en peso. La tabla 1 muestra la viscosidad y el WSA.

Ejemplo de la invención 4 (Ej4):

30 Se siguió el procedimiento del ejemplo de la invención 1, excepto que se utilizaron el 60 por ciento en peso de los gránulos del ejemplo de referencia 1 y el 40% en peso de los gránulos de la premezcla PB1. La tabla 2 muestra la viscosidad y el WSA.

Ejemplo de la invención 5 (Ej5):

35 Se siguió el procedimiento del ejemplo de la invención 4 (Ej4), excepto que se utilizaron los gránulos de la premezcla PB2 en lugar de los de la premezcla PB1. La tabla 2 muestra la viscosidad y el WSA. La tabla 2 muestra la viscosidad y el WSA.

40 Ejemplo de la invención 5 (Ej5):

Se siguió el procedimiento del ejemplo de la invención 4 (Ej4), excepto que se utilizaron los gránulos de la premezcla PB3 en lugar de los de la premezcla PB1. La tabla 2 muestra la viscosidad y el WSA. La tabla 2 muestra la viscosidad y el WSA.

45 Ejemplo comparativo 1 (EC1)

Se mezcló un PE de peso molecular ultra elevado (UHMWPE-GC002, suministrado por Jingchem Corporation, Pekín, China, y que tenía un peso molecular promedio en viscosidad de 1.650.000 g/mol, una densidad de 0,934 g/cm³, una densidad aparente de 0,42 g/cm³ y un contenido de materia volátil del 0,12% en peso, con Irganox B225 y estearato de calcio, de manera que la mezcla en polvo contenía 0,3 partes por cien de B225 y 0,15 partes por cien de estearato de calcio. Esta mezcla en polvo se dosificó por separado en la tolva de una extrusora Leistritz ZSE 27 MAXX junto con gránulos de polímero bimodal también dosificados por separado, producidos según el ejemplo de referencia 1 anterior, de manera que la mezcla final contenía el 10% en peso de la mezcla de UHMWPE-aditivos y el 90% en peso de los gránulos del ejemplo de referencia 1. La mezcla de polímero se extruyó utilizando una extrusora de doble husillo Leistritz ZSE 27 MAXX (diámetro de husillo 28,3 mm, L/D 36) con un diseño de husillo según la figura 3. La temperatura del cilindro ajustada durante la extrusión fue de 200°C a 220°C y la velocidad del husillo fue de 500 min⁻¹. El rendimiento fue de 10 kg/h.

60 Al final de la extrusora la masa fundida se hizo pasar a través de una placa de hilera, se enfrió en un baño de agua y se cortó en gránulos. A continuación, los gránulos se secaron y se recuperaron. A partir de los gránulos se midió la dispersión (como el área de puntos blancos) y la viscosidad dinámica. La tabla 1 muestra el WSA, $\eta_{0,1}$ y η_{100} .

d) Resultados

Tabla 1:

Ejemplo	Ej1	Ej2	Ej3	ER1	EC1
Cantidad de UHMW-PE [% en peso]	10	10	10	10	10
WSA [%]	0,34	0,75	0,68	n. d.	5,28
$\eta_{0,1}$ [Pas]	21550	16330	16050	12450	16620
η_{100} [Pas]	1510	1370	1315	1060	1295
$SHI_{0,1/100}$	14,3	11,9	12,2	11,7	12,8
$\eta_{0,1}(Ej)/\eta_{0,1}(ER)$	1,73	1,31	1,30	---	1,33

n.d. no determinado

5

Tabla 2:

Ejemplo	Ej4	Ej5	Ej6	ER1	EC1
Cantidad UHMW-PE [% en peso]	20	20	20	0	10
WSA [%]	1,13	0,48	1,15	n.d.	5,28
$\eta_{0,1}$ [Pas]	19560	17370	20030	12450	16620
η_{100} [Pas]	1450	1500	1580	1060	1295
$SHI_{0,1/100}$	13,5	11,6	12,7	11,7	12,8
$\eta_{0,1}(Ej)/\eta_{0,1}(ER1)$	1,57	1,40	1,61	---	1,33

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal, que comprende las siguientes etapas:

5 i) mezclar una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 920 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20 para formar una primera resina de polietileno (A) que tiene
10 un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³,

15 ii) mezclar la primera resina de polietileno (A) con una segunda resina de polietileno (B) que tiene un M_w de igual o más de 50 kg/mol a menos de 700 kg/mol, y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ para formar la composición de polietileno multimodal,

en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, y

20 en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 970 kg/m³.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la primera resina de polietileno (A) se forma mediante la mezcla en estado fundido de las fracciones de polietileno (A-1) y (A-2).

25 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera resina de polietileno (A) se granula antes de la mezcla con la segunda resina de polietileno (B) para formar la composición de polietileno.

30 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda resina de polietileno (B) se mezcla en forma de polvo con la primera resina de polietileno (A), opcionalmente junto con aditivos adicionales para formar la composición de polietileno.

35 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda resina de polietileno (B) se granula, opcionalmente junto con aditivos adicionales antes de la mezcla con la primera resina de polietileno (A) para formar la composición de polietileno.

40 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polietileno se forma mediante la mezcla en estado fundido de la primera resina de polietileno (A) y la segunda resina de polietileno (B).

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la primera resina de polietileno (A) y la segunda resina de polietileno (B) se mezclaron en seco antes de la etapa de mezcla en estado fundido.

45 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda resina de polietileno (B) es una resina de polietileno multimodal.

9. Resina de polietileno (A) que comprende una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20, en la que la resina de polietileno (A) tiene un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³.

55 10. Composición de polietileno que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

60 i) mezclar una fracción de polietileno (A-1) que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de igual o más de 700 kg/mol a igual o menos de 10.000 kg/mol y una densidad de igual o más de 920 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ y una fracción de polietileno (A-2) que tiene un M_w inferior que la fracción de polietileno (A-1) de 50 kg/mol a 500 kg/mol y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ con una proporción en peso de (A-1) con respecto a (A-2) de 45:55 a 80:20 para formar una primera resina de polietileno (A) que tiene un M_w de igual o más de 200 kg/mol a igual o menos de 1.500 kg/mol, un índice de fluidez MFR_5 (190°C, 5 kg) de 0,001 g/10 min a 40 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³,

65 ii) mezclar la primera resina de polietileno (A) con una segunda resina de polietileno (B) que tiene un M_w de igual o

más de 50 kg/mol a menos de 700 kg/mol, y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 960 kg/m³ para formar la composición de polietileno multimodal,

5 en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) con respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 2:98 a 50:50, y

en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 g/10 min a 10 g/10 min y una densidad de igual o más de 910 kg/m³ a igual o menos de 970 kg/m³.

10 11. Composición de polietileno, según la reivindicación 10, que tiene una calificación en el área de puntos blancos de no más del 5,0%.

15 12. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que tiene un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100}, siendo la proporción de las viscosidades complejas, tal como se determinan a las frecuencias de 0,1 rad/s y 100 rad/s, de 7 a 30.

20 13. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que la proporción de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,1 rad/s de la composición de polietileno multimodal, $\eta_{a0,1}$ (composición) con respecto a la viscosidad compleja, tal como se determina a una frecuencia de 0,1 rad/s, de la resina de polietileno (B), $\eta_{a0,1}$ (B), está en el intervalo de 1,1 a 2,5.

14. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en la que la cantidad de fracción de polietileno (A-1) es del 0,5% en peso al 30% en peso de la composición total de polietileno.

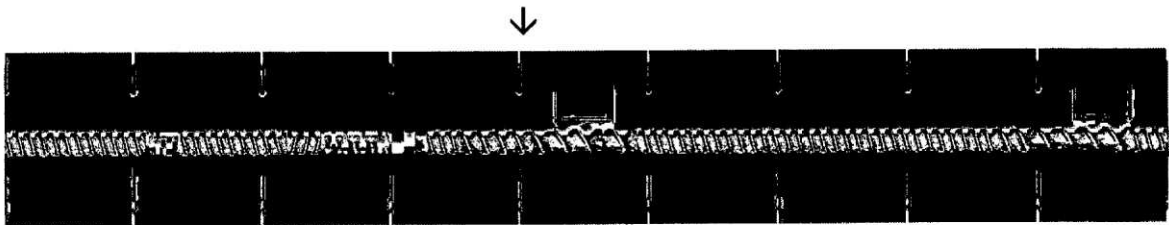


Fig. 1

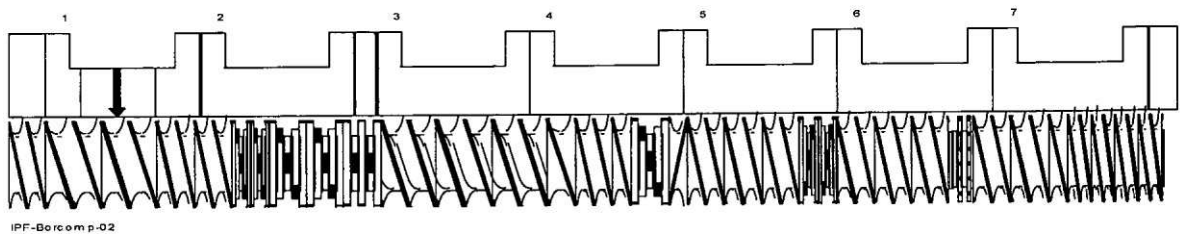


Fig. 2