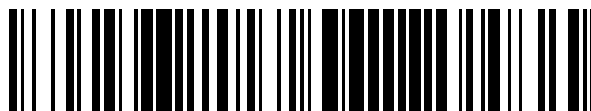


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 937**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2014 PCT/EP2014/077546**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014 E 14809897 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3080171**

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

30 Prioridad:

13.12.2013 EP 13197039

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIU, YI;
JAMIESON, JOHN;
TUPE, RAVINDRA y
KELA, JARMO**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 668 937 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 fases para producir composiciones de polietileno

5 Sector de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de copolímeros 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 fases 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

15 Se conoce la producción de copolímeros de etileno adecuados para la producción de películas mediante copolimerización de etileno en dos fases 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 fluidizado. El documento no da a conocer una tercera fase de polimerización ni el contenido de polímero soluble en heptano.

20 Asimismo, el documento WO-A-2004000902 desvela resinas de LLDPE bimodales. El documento no da a conocer una tercera fase de polimerización ni el contenido de polímero soluble en heptano.

25 El documento EP-A-2067799 da a conocer resinas de LLDPE multimodales que se han producido en dos fases de polimerización en un bucle y un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador modificado con ligando. El documento no da a conocer una tercera fase de polimerización ni da a conocer el contenido de polímero soluble en heptano.

30 El documento EP-A-2246369 da a conocer LLDPE producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta con DEAC como cocatalizador. Mientras que el documento se refiere brevemente a polimerización en dos fases y sus ejemplos son ciclos de polimerización de una fase. Además, el documento no da a conocer la polimerización de tres fases ni la cantidad de polímero soluble en heptano.

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

40 El documento EP-A-2186833 da a conocer una polimerización de tres fases en una secuencia de reactor en cascada de dos reactores de bucle, seguidos de un reactor de fase gaseosa. En la primera fase, un polímero que tiene un MFR_2 de, preferentemente, 200 a 1.000 g/10 min y una densidad de, preferentemente, 945 a 978 kg/m³. El polímero producido en la segunda fase tenía un MFR_2 de, preferentemente, 200 a 1.000 g/10 min y una densidad de, preferentemente, 945 a 978 kg/m³. El polímero final tenía un MFR_{21} de, preferentemente, 5 a 30 g/10 min y una densidad de, preferentemente, 940 a 970 kg/m³. Los polímeros producidos en la primera y segunda fases tenían el mismo MFR_2 . En el procedimiento indicado como ejemplo, los polímeros producidos en las dos primeras etapas eran homopolímeros y las resinas finales tenían un MFR_5 de 0,2 a 0,4 g/10 min y una densidad de aproximadamente 955 kg/m³. El documento no se refirió a la cantidad de polímero soluble.

50 En vista de la técnica anterior, sigue existiendo un problema para la producción de polímeros de LLDPE con un contenido bajo de polímero soluble para una densidad y un índice de fluidez dados y que puedan extrairse para obtener películas que tengan buenas propiedades mecánicas con un rendimiento elevado. Especialmente, el contenido del polímero soluble debería ser tan bajo que las películas producidas a partir del polímero de LLDPE puedan usarse en contacto con alimentos.

55 Características de la invención

60 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 925 kg/m³ y un índice de fluidez MFR_5 medido a 190°C bajo 5 kg de carga de 0,5 a 5,0 g/10 min en tres fases de polimerización, que comprende las etapas de

65 - copolimerización de etileno y una primera alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una primera fase de polimerización en suspensión 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 MFR_2 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 fase de polimerización en suspensión 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 que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una tercera fase de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado 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 925 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 da a conocer un copolímero de etileno multimodal, que tiene

- una densidad ρ de 906 a 925 kg/m³;

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

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

- El contenido extraíble en heptano X_{C7}, la densidad ρ y el índice de fluidez MFR₅ del copolímero de etileno multimodal cumplen la relación:

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

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

Tal como se ve a partir de un aspecto adicional, la presente invención da a conocer una película que comprende el copolímero de etileno multimodal definido anteriormente.

Descripción detallada

A pesar de que la presente invención se refiere a un procedimiento de tres fases para la producción de composiciones de polímeros de etileno, se debe entender que el procedimiento puede contener fases de polimerización adicionales a las tres fases dadas a conocer anteriormente. Puede contener fases de polimerización adicionales, tales como una fase de prepolimerización, siempre que el polímero producido en tales fases adicionales no influya sustancialmente en las propiedades del polímero.

Adicionalmente, una cualquiera de las tres fases de polimerización dadas a conocer anteriormente puede realizarse como dos o más subfases, siempre que el polímero producido en cada una de tales subfases, así como su mezcla coincida con la descripción del polímero para la fase respectiva.

Sin embargo, es preferente llevar a cabo cada una de las primera, segunda y tercera fases de polimerización en una sola fase 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 fases de polimerización que pueden ir precedidas de una fase 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 fases de polimerización, en la que las condiciones de polimerización son suficientemente diferentes como para permitir la producción de diferentes polímeros en diferentes fases. Como alternativa, el copolímero multimodal se puede producir en una sola fase 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 fase de procedimiento en el que se introducen de forma continua o de forma intermitente las materias primas y del que el producto se retira de forma continua o de forma intermitente. Por adición o retirada continua se entiende que una corriente ininterrumpida entra o sale del procedimiento o de la fase del procedimiento. Por adición o retirada intermitente se entiende que, durante la operación del procedimiento, pequeños lotes de materia prima se añaden de forma constante o el producto se retira de forma constante del procedimiento o de la fase del procedimiento. El tiempo de ciclo entre tales lotes es pequeño en comparación con el tiempo de residencia promedio general del procedimiento o fase 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

5 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.

10 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.

15 El tamaño promedio de partícula del soporte de sílice puede ser, habitualmente, 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 .

20 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 dialquilmagnesios preferentes es butil-octilmagnesio.

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

30 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.

35 El catalizador se puede preparar poniendo en contacto secuencialmente el vehículo con los compuestos mencionados anteriormente, 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.

40 Otro grupo de catalizadores de Ziegler-Natta adecuados contienen 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.

45 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.

50 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, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Adicionalmente, incluyen compuestos oxi de alquilaluminio, tales como metilaluminioxano (MAO), hexaisobutilaluminioxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminioxano (TIBAO). También se pueden utilizar otros compuestos de alquilaluminio, tales como isoprenilaluminio. Son activadores especialmente preferentes los trialquilaluminios, de los cuales trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio son particularmente útiles.

55 La cantidad en la que se utiliza el activador depende del catalizador y el activador específicos. Habitualmente 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.

Prepolimerización

60 Las fases de polimerización pueden estar precedidas por una fase 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 fase de prepolimerización se lleva a

cabo en suspensión.

5 Por lo tanto, la fase de prepolimerización puede realizarse en un reactor de bucle. A continuación, la prepolimerización se lleva a cabo, preferentemente, en un diluyente inerte, habitualmente 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.

10 La temperatura en la fase de prepolimerización es, habitualmente, 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, habitualmente, de 1 a 150 bar, preferentemente de 40 a 80 bar.

15 La cantidad de monómero es, habitualmente, tal que, en la fase 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 técnica, no todas las partículas de catalizador recuperadas de un reactor de prepolimerización continua contienen la misma cantidad de prepolímero. 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 prepolímero en diferentes partículas es diferente y algunas partículas individuales pueden contener una cantidad de prepolímero que se encuentra fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad promedio de prepolímero en el catalizador está, habitualmente, dentro de los límites especificados anteriormente.

25 El peso molecular del prepolímero puede controlarse mediante hidrógeno, tal como se conoce en la técnica. 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.

30 Todos los componentes del catalizador se introducen, preferentemente, en la fase de prepolimerización cuando está presente una fase 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 fase de prepolimerización y la parte restante en fases de polimerización posteriores. También en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la fase de prepolimerización que se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

35 Primera fase de polimerización

40 En la primera fase 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 fase de prepolimerización tal como se ha descrito anteriormente, en la primera fase de polimerización junto con etileno, comonómero de alfa-olefina e hidrógeno.

45 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.

50 La primera fase de polimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión. La polimerización en suspensión se lleva a cabo normalmente en un diluyente inerte, habitualmente 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.

55 El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser del 1 a aproximadamente el 50% molar, preferentemente aproximadamente del 2 a aproximadamente el 20% molar y, en particular, aproximadamente del 2 a aproximadamente el 10% molar. 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.

60 La temperatura en la primera fase de polimerización es, habitualmente, 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 bar, preferentemente de 40 a 80 bar.

65 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 fase de polimerización como una polimerización en suspensión en uno o más reactores de bucle, más preferentemente en un reactor de bucle.

La suspensión puede retirarse del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferente de retirada intermitente es la utilización de patas de sedimentación, donde se puede concentrar la suspensión antes de retirar 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 retirada 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 retirada continua se combina ventajosamente con un procedimiento de concentración adecuado, como se da a conocer en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460. Es preferente retirar la suspensión de la primera fase de polimerización de forma continua.

El hidrógeno se introduce en la primera fase 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 fase de polimerización para controlar la densidad del primer copolímero. 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 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 fase de polimerización es, habitualmente, de 20 a 120 minutos, preferentemente de 30 a 80 minutos. Como es bien conocido en la técnica, el tiempo de residencia τ promedio se puede calcular a partir de:

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \text{ (ec. 2)}$$

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 fluidizado, el volumen del lecho fluidizado) y Q_0 es el caudal volumétrico de la corriente de producto (incluido el producto polimérico y la mezcla de reacción fluida).

Segunda fase de polimerización

En la segunda fase 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 contienen catalizador activo dispersado en las mismas, junto con etileno adicional en la segunda fase 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 fase 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 copolímero. 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:

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \text{ (ec. 3)}$$

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 copolímero), el componente 1 (= primer copolímero) y el componente 2 (= segundo copolímero), respectivamente.

La polimerización en la segunda fase de polimerización se lleva a cabo ventajosamente como una polimerización en suspensión, tal como se ha descrito anteriormente para la primera fase de polimerización. Las condiciones pueden seleccionarse de modo que sean similares a las de la primera fase de polimerización. La temperatura en la primera fase 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 bar, preferentemente de 40 a 80 bar. Preferentemente, la segunda fase 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 copolímero. 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 comonomero de alfa-olefina se introduce en la segunda fase de polimerización para controlar la densidad de la primera mezcla de copolímero. La cantidad del comonomero necesaria para alcanzar la densidad deseada depende del tipo de comonomero, del catalizador utilizado y de 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 comonomero 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 segunda fase de polimerización es, habitualmente, de 20 a 120 minutos, preferentemente de 30 a 80 minutos.

La primera mezcla de polímeros comprende del 25 al 50% en peso del primer copolímero y del 50 al 75% en peso del segundo copolímero. Preferentemente, 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.

Habitualmente, como mínimo, una parte de la mezcla de reacción fluida presente en la segunda fase de polimerización se retira del polímero. Esto hace que sea posible tener una diferencia suficiente entre los pesos moleculares de los polímeros producidos en la segunda fase de polimerización y la tercera fase de polimerización. A continuación, se dirige la primera mezcla de polímeros a la tercera fase de polimerización, mientras que la mezcla de reacción fluida puede dirigirse a una sección de recuperación o, como alternativa, la mezcla de reacción fluida retirada se puede devolver total o parcialmente a la primera o la segunda fase de polimerización. En la sección de recuperación, se separan los componentes de la mezcla de reacción para producir, por ejemplo, corrientes recuperadas de etileno, comonomero y diluyente. A continuación, las corrientes recuperadas pueden reutilizarse en el procedimiento de polimerización. La retirada 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 instantánea 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 fase de polimerización a la tercera fase de polimerización.

Tercera fase de polimerización

En la tercera fase 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 copolímero, que contienen catalizador activo dispersado en las mismas, junto con etileno adicional y un segundo comonomero de alfa-olefina en la tercera fase 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 copolímero.

El índice de fluidez MFR_5 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 MFR_{21} de 20 a 150 g/10 min, más preferentemente de 25 a 100 g/10 min. Además, tiene, preferentemente, la relación de caudal $FRR_{21/2}$ de 15 a 40, preferentemente de 18 a 25.

El segundo comonomero de alfa-olefina se selecciona de etileno y alfa-olefinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. El segundo comonomero de alfa-olefina puede ser igual o diferente del primer comonomero de alfa-olefina. En una realización preferente de la invención, el primer comonomero de alfa-olefina y el segundo comonomero de alfa-olefina son el mismo, tal como 1-buteno o 1-hexeno, de forma especialmente preferente 1-buteno. En otra realización preferente de la invención, el primer comonomero de alfa-olefina es diferente del segundo comonomero de alfa-olefina. Por tanto, el primer comonomero de alfa-olefina es 1-buteno y el segundo comonomero de alfa-olefina es 1-hexeno o 1-octeno, más preferentemente 1 hexeno. El contenido del segundo comonomero de alfa-olefina se controla para obtener la densidad deseada de la segunda mezcla de copolímero. Habitualmente, la segunda mezcla de copolímeros tiene una densidad de 906 a 925 kg/m³, preferentemente de 910 a 925 kg/m³ y, más preferentemente, de 913 a 923 kg/m³.

Como se ha explicado anteriormente para la primera mezcla de copolímero, el MFR_{21} 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 copolímero. Sin embargo, el MFR_{21} 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).

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 4})$$

Según lo propuesto por Hagström, $a = 10,4$ y $b = 0,5$ para MFR_{21} . Adicionalmente, a menos que se disponga de otra información experimental, la relación MFR_{21}/MFR_2 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 MFR_{21} del tercer copolímero (MI_2) se puede resolver a partir de la ecuación 4 cuando se conocen el MFR_{21} de la primera mezcla de copolímeros (MI_n) 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 3 anterior, se puede calcular a partir de las densidades de la segunda mezcla de copolímeros y la primera mezcla de copolímero. 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 (o peso molecular) deseado de la segunda mezcla de copolímero. 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 fluidizado 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 comonomero de alfa-olefina se introduce habitualmente para mantener una relación constante entre el comonomero y el etileno en la mezcla de reacción. La relación entre el comonomero y el etileno que se necesita para producir un polímero con la densidad deseada depende, entre otros, del tipo de comonomero y del tipo de catalizador. Con 1-hexeno como comonomero, las propiedades deseadas del polímero se han obtenido en la polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado 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 tercera fase de polimerización se lleva a cabo como una polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado. En un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado, se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de la polimerización en una corriente de gas de movimiento ascendente. El reactor contiene, habitualmente, un lecho fluidizado 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 ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, comonomero(s) eventuales, controladores del crecimiento de cadena eventuales o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y un gas inerte eventual. 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 de sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento de división de flujo 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 retirada 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 fluidizado. 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. 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.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, 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 general, entre otros, en Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986.

5 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.

10 El gas de fluidización que no ha reaccionado se retira 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 retirada de calor de reacción. Este tipo de funcionamiento 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 a la corriente de gas de reciclado, como se da a conocer en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensa, al menos parcialmente, en el refrigerador.

20 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 retirada 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.

25 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 fase de polimerización anterior. Las partículas de polímero pueden introducirse en el reactor de fase gaseosa como se da a conocer en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.

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

35 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 son transportadas desde el lecho con el gas de fluidización se sedimenten de nuevo en el lecho.

40 El nivel del lecho puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse por 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.

45 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.

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

55 Habitualmente, el reactor de polimerización de lecho fluidizado 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 bar, preferentemente de 15 a 30 bar.

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

65 Como se ha tratado anteriormente, es preferente llevar a cabo la tercera fase de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de fase gaseosa, más preferentemente en un reactor de lecho fluidizado.

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

Extrusión

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

10 De acuerdo con un procedimiento preferente, una parte de los hidrocarburos se retira 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 de 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.

15 De acuerdo con otro procedimiento preferente, el polvo de polímero se somete a una reducción de la presión 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.

20 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.

25 Los procedimientos adecuados para la retirada 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.

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

35 Las partículas de polímero se mezclan con aditivos y se extruyen en gránulos, tal como se conoce en la técnica. 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. Habitualmente, 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, habitualmente, de 220 a 290°C.

El copolímero de etileno multimodal

40 El copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno y, como mínimo, una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Preferentemente, el copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno y un comonomero seleccionado de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y sus mezclas. De forma especialmente preferente, el copolímero de etileno multimodal es un copolímero binario de etileno con 1-buteno o etileno y 1-hexeno o un copolímero ternario de etileno con 1-buteno y 1-hexeno.

45 El copolímero de etileno multimodal tiene una densidad ρ de 906 a 925 kg/m³, preferentemente de 910 a 925 kg/m³ y, más preferentemente, de 913 a 923 kg/m³. Las resinas que tienen densidades inferiores a 906 kg/m³ tienden a ser tan pegajosas que su producción se hace problemática en un procedimiento de forma de partícula. Por otro lado, las resinas que tienen una densidad de más de 925 kg/m³ no tienen el equilibrio de propiedades requerido en las aplicaciones de utilización final para el copolímero de etileno multimodal, de forma que no son lo suficientemente blandas y pueden tener una resistencia al impacto por dardo y una resistencia al desgarro demasiado bajas.

50 El copolímero de etileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10, preferentemente de 0,8 a 4,0 g/10 min. Las resinas que tienen un MFR₅ de menos de 0,5 g/10 min tienden a tener una viscosidad en estado fundido demasiado alta, que limita el rendimiento en un procedimiento de conversión. Por otro lado, las resinas que tienen un MFR₅ de más de 5,0 g/10 min tienen una resistencia a la fusión demasiado baja para las aplicaciones de utilización final. Además, la combinación de un índice de fluidez alto con una densidad baja de la resina suele hacer que las partículas de resina sean pegajosas, lo que da lugar a problemas en un procedimiento de formación de partículas, tales como obstrucción y ensuciamiento del equipo del procedimiento.

55 Además, el copolímero de etileno multimodal tiene una relación de 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.

60

65

El copolímero de etileno multimodal tiene un contenido bajo de polímero soluble para una densidad y un índice de fluidez del polímero dados. Por lo tanto, su contenido de polímero extraíble en heptano, X_{C7} , la densidad ρ y un índice de fluidez MFR_5 satisfacen, preferentemente, la relación:

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

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 técnica. Dichos aditivos 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 como se conoce en la técnica 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 contenido bajo en extraíbles significa que el copolímero de etileno multimodal es adecuado para, entre otras cosas, el contacto con alimentos.

El copolímero de etileno multimodal de la presente invención es adecuado para hacer películas. 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 de la burbuja. Las películas pueden ser películas 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.

Beneficios de la invención

El procedimiento de la invención es capaz de producir copolímeros de etileno multimodales que tienen un contenido reducido de polímero soluble en heptano. Las películas producidas a partir del polímero tienen una cantidad baja de defectos visuales (geles), una buena combinación de propiedades mecánicas y una buena procesabilidad, y pueden utilizarse en contacto con alimentos.

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

Descripción de los procedimientos

A menos que se indique lo contrario, todos los análisis se realizaron a partir de muestras de sedimentos estabilizados.

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 MFR_2 . El índice de fluidez MFR_{21} se determina, de forma correspondiente, a 190°C bajo una carga de 21,6 kg y el MFR_5 bajo una carga de 5 kg.

En el presente documento, se supone que el índice de fluidez MFR sigue la regla de mezcla (ecuación 4):

$$M I_b = \left(w \cdot M I_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot M I_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 4})$$

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.

Densidad

La densidad del polímero se midió según el procedimiento A de la norma ISO 1183-1: 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/m³.

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

$$\rho_b = W_1 \cdot \rho_1 + W_2 \cdot \rho_2 \text{ (ec. 3)}$$

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 , el componente 1 y el componente 2 (= segundo copolímero), 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 g - 10,5 g con una precisión de 0,1 mg) de la muestra (= W_1) en un matraz Erlenmeyer de 300 ml, con una barra de agitación magnética y se añaden 100 ml de n-heptano. Se cierra el matraz con un tapón de vidrio. A continuación, la agitación se inicia y tiene una duración de 30 minutos a 23°C. A continuación, la solución se filtra (filtro: Macherey-Nagel MN 617 ¼) en un matraz de fondo redondo de 500 ml que se ha secado a 110°C al vacío durante, como mínimo, 3 horas y se pesa, después de enfriar hasta 23°C, en un desecador hasta el peso constante (W_2).

El matraz Erlenmeyer y el residuo en el filtro se lavan 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 N₂ en el evaporador rotatorio a aproximadamente 80°C.

A continuación, el residuo se seca en un horno de vacío a 90°C durante una noche y se enfría en un desecador a temperatura ambiente hasta un peso constante (W_3).

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

$$\text{Soluble en n-heptano (\% en peso)} = (W_3 - W_2) \times 100 / W_1$$

Polímero soluble en hexano

La cantidad de polímero extraíble en hexano se determinó a partir de películas producidas en una línea de extrusión de película fundida PM30 con una temperatura de fusión de aproximadamente 220°C con $L/D = 20$ y un diámetro de tornillo de 30 mm (zona de alimentación 4 D de longitud, 5,8 mm de profundidad, zona de compresión de 10 D de longitud, zona de medición 6 D de longitud, 2,3 mm de profundidad utilizando un paquete de malla de 36 - 400 - 900 - 400 mallas/cm²). Una matriz de 200 mm con un hueco de la matriz de 0,55 a 0,60 mm, velocidad del tornillo: 50 r/min, y temperatura del agua en rodillo de enfriamiento: ambos rodillos 40°C (unidad de calentamiento-enfriamiento), espacio de aire: 0,5 mm, suministro de aire mediante soplador de cuchillas de aire: 1 bar. El espesor de la película es de 100 µm.

La cantidad de polímero soluble en hexano se determina según el procedimiento de la FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, sección 1520, anexo B) a partir de las muestras de película preparadas como se ha descrito anteriormente. La extracción se realizó a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 2 horas.

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 ASTM D1709, procedimiento A (técnica de pruebas alternativas) 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. Se analizan conjuntos sucesivos de veinte muestras. Se

utiliza un peso para cada conjunto y el peso se incrementa (o disminuye) de un conjunto a otro mediante incrementos uniformes. Se calcula y registra el peso que da lugar a la rotura del 50% de las muestras.

Número de geles

5 El recuento de geles se determinó utilizando una cámara OCS CR-9 y un aparato de devanado y un software de análisis de imágenes OCS FSA100 durante la extrusión de la película plana de Collin. Se analizaron aproximadamente dos kilogramos (y al menos un kilogramo) de material. Los geles se detectaron a partir de la película mediante la cámara y el software de análisis de imágenes y se clasificaron según su tamaño entre 100 y 299 μm , entre 300 y 599 μm , entre 600 y 999 μm y 1.000 μm o más. A continuación, se realizó el promedio del contenido de gel en cada clase por un metro cuadrado de película a partir de los datos completos.

Ejemplos

15 **Preparación del catalizador**

Preparación del complejo:

20 Se añadieron 87 kg de tolueno al reactor. A continuación, también se añadieron al reactor 45,5 kg de Bomag A (butilocilmagnesio) 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 componente de catalizador sólido

25 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 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 mediante purga con nitrógeno.

35 **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 63 bar. En el reactor había etileno, 1-buteno, diluyente propano e hidrógeno de modo que la velocidad de alimentación de etileno fue de 2,0 kg/h, de hidrógeno fue 5,0 g/h, de 1-buteno fue de 80 g/h y de propano fue de 50 kg/h. También se introdujeron en el reactor 11 g/h de un componente de catalizador de la polimerización sólido producido tal como se ha descrito anteriormente, junto con cocatalizador de trietilaluminio de manera que la relación molar de Al/Ti fue de aproximadamente 15. La velocidad de producción fue de 1,9 kg/h.

45 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 bar. Se alimentó el reactor con etileno adicional, diluyente propano, comonomero de 1-buteno e hidrógeno, de modo que la concentración de etileno en la mezcla de fluido fue del 4,2% molar, la relación entre el hidrógeno y el etileno fue de 220 mol/kmol, la relación entre el 1-buteno y el etileno fue de 440 mol/kmol y la alimentación de propano recién preparado fue de 41 kg/h. El copolímero de etileno retirado del reactor tenía un MFR_2 de 210 g/10 min y una densidad de 950 kg/m^3 . La velocidad de producción fue de 17 kg/h.

55 Una corriente de suspensión del reactor se retiró 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 bar. En el reactor se añadieron además una alimentación de propano recién preparada de 69 kg/h y etileno, 1-buteno e hidrógeno, de modo que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue del 3,8% molar, la relación molar entre 1-buteno y etileno fue de 560 mol/kmol y la relación molar entre hidrógeno y etileno fue de 270 mol/kmol. El copolímero de etileno extraído del reactor tenía un MFR_2 de 270 g/10 min y una densidad de 952 kg/m^3 . La velocidad de producción fue de 30 kg/h.

60 La suspensión se retiró del reactor de bucle de forma intermitente utilizando patas 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 bar. Desde allí, se dirigió al polímero a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado de funcionamiento a una presión de 20 bar 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 13% molar, la relación entre hidrógeno y etileno fuera de 7 mol/kmol y la relación molar entre 1-buteno y etileno fuera de 700 mol/kmol. La velocidad de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de 66 kg/h y, por lo tanto, la velocidad total de extracción de polímero del reactor de fase gaseosa fue de aproximadamente 110 kg/h. El polímero

tenía un índice de fluidez MFR₅ de 2,2 g/10 min y una densidad de 924 kg/m³. La división de la producción (% en peso del componente de la 1ª fase/% en peso del componente de la 2ª fase/% en peso del componente de la 3ª fase) fue 16/25/59 (o 2/16/24/58 incluyendo el material de prepólímero).

5 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 230 kWh/ton y la temperatura de fusión 260°C.

Ejemplos 2 a 9

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

Ejemplo comparativo 1

15 Un reactor de bucle que tiene un volumen de 50 dm³ se hizo funcionar a una temperatura de 70°C y a una presión de 63 bar. En el reactor había etileno, diluyente propano e hidrógeno de modo que la velocidad de alimentación de etileno fue de 2,0 kg/h, de hidrógeno fue de 4,7 g/h, de 1-buteno fue de 80 g/h y de propano fue de 47 kg/h. También se introdujeron en el reactor 8,9 g/h de un componente de catalizador de la polimerización sólido producido tal como se ha descrito anteriormente, junto con cocatalizador de trietilaluminio de manera que la velocidad de alimentación del cocatalizador fuera de 3,7 g/h. La velocidad de producción fue de 1,9 kg/h.

20 Una corriente de suspensión se extrajo de forma continua y se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y que se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y a una presión de 59 bar. En el reactor había etileno, diluyente propano, 1-buteno e hidrógeno, de modo que la concentración de etileno en la mezcla de fluido fue del 4,4% molar, la relación entre el hidrógeno y el etileno fue de 250 mol/kmol, la relación molar entre el 1-buteno y el etileno fue de 470 mol/kmol y la alimentación de propano fue de 40 kg/h. El copolímero de etileno extraído del reactor tenía un MFR₂ de 230 g/10 min y una densidad de 951 kg/m³. La velocidad de producción fue de 42 kg/h.

25 La suspensión se retiró del reactor de bucle de forma intermitente utilizando patas 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 bar. Desde allí, se dirigió al polímero a un reactor de fase gaseosa de funcionamiento a una presión de 20 bar 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 fue del 21% molar, la relación entre hidrógeno y etileno era de 12 mol/kmol y la relación molar entre 1-buteno y etileno era de 690 mol/kmol. La velocidad de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de 57 kg/h y, por lo tanto, la velocidad total de extracción de polímero del reactor de fase gaseosa fue de 100 kg/h. El polímero tenía un índice de fluidez MFR₅ de 1,8 g/10 min y una densidad de 923 kg/m³. La división de producción (% en peso del componente de la 1ª fase/% en peso del componente de la 2ª fase) fue 43/57.

30 El 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 190 kWh/ton y la temperatura de fusión 240°C.

Ejemplos comparativos 2 a 5

35 Se siguió el procedimiento del ejemplo comparativo 1, excepto que las condiciones de funcionamiento en el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa se modificaron tal como se muestra en la tabla 2.

40 En la tabla 3 se presenta la cantidad de polímero extraíble en heptano de los polímeros de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Ejemplos de producción de película F1 a F5 y F7 a F9

45 Los polímeros granulados de los ejemplos 1a 5 y 7 a 9 se extruyeron hasta obtener películas que tenían un espesor de 40 µm en una línea de película soplada en monocapa Windmoller y Hölscher (W&H) con una 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.

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

Los datos medidos a partir de las películas se muestran en la tabla 4.

Ejemplos comparativos CF1 y CF3 a CF5

5 Las películas se extruyeron de la misma manera que en el ejemplo F1, a excepción de que se utilizaron los polímeros de los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5. Los datos medidos a partir de las películas se muestran en la tabla 5.

Ejemplos de producción de películas FF2, FF5, FF7, FF8 y CFF5

10 Las películas fundidas se extruyeron de los polímeros granulados de E2, E5, E7, E8 and CE5 en una matriz de película fundida de Collin. El tornillo de la extrusora tenía un diámetro de 30 mm y una relación L/D de 25. La película se extruyó a través de una matriz plana que tenía una anchura de 200 mm y un hueco de la matriz de 0,7 mm y la anchura de la película fue de 150 mm. La temperatura después de la sección de alimentación fue de 175°C y la temperatura de fusión (en la matriz) fue de 240°C. La temperatura del rodillo de enfriamiento fue de 50°C. El espesor de la película fue de 70 µm y el rendimiento: 28 g/min. El número de geles se registró a partir de la película, tal como se ha descrito anteriormente. Los datos se muestran en la tabla 6.

15

Tabla 1: Condiciones para los ejemplos 1 a 9

Ej.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1^{er} bucle									
C ₂ , % molar	4,2	4,1	5,6	4	5,1	8,1	6,9	2,4	2,5
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	220	320	210	290	230	380	245	610	650
C ₄ /C ₂ mol/kmol	440	490	430	530	380	180	240	400	430
MFR ₂ , g/10 min	210	180	350	180	180	270	200	N/A ²⁾	N/A ²⁾
Densidad kg/m ³	950	948	949	951	944	949	950	N/A ²⁾	N/A ²⁾
2º bucle									
C ₂ , % molar	3,8	3,8	3,4	2,3	4	3,9	4,1	4,7	4,2
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	270	420	300	240	400	330	330	340	380
C ₄ /C ₂ mol/kmol	560	700	780	N/A ²⁾	720	590	650	570	710
MFR ₂ , g/10 min	270	330	220	360	270	430	360	240	340
Densidad, kg/m ³	952	951	953	948	953	952	951	952	951
GPR									
C ₂ , % molar	13	13	12	10	11	17	17	18	18
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	7	6	2	1	6	3	3	3	3
C ₄ /C ₂ mol/kmol	700	670	900	740	810	910	900	880	880
Final									
División ³⁾	2/15/27/56	2/20/22/56	2/20/22/56	2/23/31/44	2/20/22/56	2/15/24/59	2/15/23/60	2/20/24/54	2/18/22/58
MFR ₅ , g/10 min	2,2	1,6	3,3	4,7	3,6	1,6 ¹⁾	2,1	1,9	2,7
MFR ₂₁ , g/10 min	44	34	69	100	77	33 ¹⁾	43	40	58
Densidad, kg/m ³	924	924	917	915	922	914 ¹⁾	915	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 2º bucle/% del material en el reactor de fase gaseosa (GPR)

ES 2 668 937 T3

Tabla 2: Condiciones para los ejemplos comparativos 1 a 5

Ejemplo comparativo	1	2	3	4	5
Bucle					
C ₂ , % mol	4,4	4,6	3,9	4,1	4,3
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	250	270	260	250	260
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	470	430	500	480	510
MFR ₂ , g/10 min	230	300	320	260	280
Densidad, kg/m ³	951	951	952	951	951
GPR					
C ₂ , % mol	21	19	12	14	13
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	12	18	5	4	4
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	690	860	410	410	510
Final					
División	2/41/57	2/38/60	2/41/57	2/41/57	2/40/58
MFR ₅ , g/10 min	1,8	3,2	1,9	1,7	2,3
MFR ₂₁ , g/10 min	40	65	42	37	53
Densidad, kg/m ³	923	919	924	925	919

Tabla 3: La cantidad del polímero extraíble en heptano

Ejemplo	Densidad kg/m ³	MFR g/ 10 min	Límite % en peso	Extraíbles en heptano, % en peso
1	924,1	2,2	2,09	1,44
2	923,8	1,6	1,89	1,48
3	917,3	3,3	4,17	3,28
4	915,3	4,7	5,26	4,9
5	922,4	3,6	3,11	2,68
6	913,7	1,6	4,25	3,56
7	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
Ej. Comp. 1	923,2	1,8	2,12	2,36
Ej. Comp. 2	918,5	3,2	3,84	4,95
Ej. Comp. 3	924,0	1,9	1,98	2,47
Ej. Comp. 4	924,7	1,7	1,72	1,85
Ej. Comp. 5	918,5	2,3	3,44	3,5

Tabla 4: Datos medidos a partir de las películas de los ejemplos F1 a F9:

Ejemplo	C6 FDA	Desgarro MD N	Desgarro TD N	DDI g
F1	1,7	42	185	173
F2	1,8	43	210	202
F3	3,0	68	196	192
F4	4,2	61	176	187
F5	2,5	43	187	156

Ejemplo	C6 FDA	Desgarro MD N	Desgarro TD N	DDI g
F7	N/A ¹⁾	79	178	357
F8	N/A ¹⁾	93	185	311
F9	N/A ¹⁾	86	177	261

¹⁾ No analizado

Tabla 5: Datos medidos a partir de las películas de los ejemplos comparativos CF1 a CF5

5

Ejemplo	C6 FDA	Desgarro MD N	Desgarro TD N	DDI g
CF1	2,1	41	215	185
CF3	N/A ¹⁾	38	214	183
CF4	N/A ¹⁾	35	220	185
CF5	N/A ¹⁾	51	202	208

¹⁾ No analizado

Tabla 6: Geles medidos a partir de las películas en cuatro clases de tamaño.

10

Ejemplo	100-299 μm	300-599 μm	600-999 μm	1.000 + μm
FF2	400	40	4	0
FF5	9000	200	9	0
FF7	8000	200	1	0
FF8	3000	100	2	0
CFF5	1.0000	700	70	20

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 925 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 fases de polimerización, que comprende las fases de
- copolimerización de etileno y una primera alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una primera fase de polimerización en suspensión en presencia del catalizador de la 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 fase de polimerización en suspensión 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 que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en una tercera fase de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado 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 925 kg/m³ y un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10 min;
 - recuperación de la segunda mezcla de copolímeros.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la primera mezcla de copolímeros comprende del 30 al 65% en peso, del primer copolímero, y del 35 al 70% en peso, 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 cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda mezcla de copolímeros tiene una densidad de 906 a 920 kg/m³.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera, segunda y tercera fases de polimerización se llevan a cabo de forma continua.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la primera y segunda fases de polimerización se llevan a cabo en suspensión en un reactor de bucle.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende las etapas adicionales de:
- extraer una corriente que comprende una primera mezcla de reacción fluida y el primer copolímero de la primera fase de polimerización en suspensión y hacer pasar dicha corriente a la segunda fase de polimerización;
 - extraer una corriente que comprende una segunda mezcla de reacción fluida y la primera mezcla de copolímeros de la segunda fase de polimerización y hacerla pasar a una fase de separación;
 - extraer de dicha fase 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 fase de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado, 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 fase de polimerización en suspensión o a la segunda fase de polimerización en suspensión.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la primera alfa-olefina y la segunda alfa-olefina son la misma.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de la polimerización comprende un componente sólido, comprendiendo dicho componente sólido compuestos que contienen titanio y magnesio, de los cuales, como mínimo uno, también contiene un halógeno y un cocatalizador que comprende trialkilaluminio.
10. Un copolímero de etileno multimodal que tiene
- una densidad ρ de 906 a 925 kg/m³;
 - un índice de fluidez MFR₅ de 0,5 a 5,0 g/10;
 - una relación de caudal FRR_{21/5} de 15 a 35; y
 - el contenido de extraíbles en heptano X_{C7}, la densidad ρ y el índice de fluidez MFR₅ del copolímero de etileno

multimodal cumplen la relación:

$$X_{C7} \leq A + B \cdot \text{MFR}_5 + C \cdot \rho$$

5 en la que $A = 217,2$, $B = 0,445$ y $C = -0,234$.

11. Copolímero multimodal, según la reivindicación 10, en el que el copolímero tiene

- 10 - un índice de fluidez MFR_5 de 1,0 a 5,0 g/10 min; y
- un índice de fluidez MFR_{21} de 25 a 100 g/10 min.

12. Copolímero multimodal, según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el copolímero tiene una densidad de 906 a 920 kg/m³.

15 13. Película que comprende una capa que comprende el copolímero multimodal, según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

14. Película, según la reivindicación 13, en la que la capa comprende del 40 al 100%, preferentemente del 50 al 100% del copolímero multimodal

20