

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 406**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2016 PCT/EP2016/062746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16206957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2016 E 16729222 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3313930**

54 Título: **Composiciones de polietileno para películas**

30 Prioridad:

26.06.2015 US 201562185238 P

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

10.09.2019

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

Brühler Strasse 60

50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es:

VITTORIAS, IAKOVOS;

MEIER, GERHARDUS;

SCHUELLER, ULF;

MAUS, ANDREAS;

WIESECKE, JENS y

MAVRIDIS, HARILAOS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 724 406 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

Composiciones de polietileno para películas.

Campo de la invención

5 La presente descripción proporciona una composición de polietileno que tiene una densidad de 0,945 a 0,958 g/cm³ y altas propiedades mecánicas. En particular, la presente composición es particularmente adecuada para preparar películas sopladas debido a su equilibrio entre la resistencia al impacto por caída de dardo y la estabilidad de la burbuja

La presente descripción también se refiere a un proceso de polimerización de múltiples etapas para preparar dicha composición de polietileno.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno, en particular el polietileno multimodal, se utiliza a gran escala para producir películas mediante el proceso de extrusión de película soplada, gracias a su resistencia mecánica, capacidad de procesamiento, buena resistencia química y bajo peso intrínseco.

15 Sin embargo, las películas sopladas convencionales hechas de polietileno tienen un balance inadecuado de resistencia mecánica, particularmente en términos de resistencia al impacto por caída de dardo (DDI) y procesabilidad. De hecho, los intentos de alcanzar valores altos de DDI dan como resultado un empeoramiento inaceptable de la capacidad de procesamiento, particularmente en términos de estabilidad de la burbuja formada en el proceso de extrusión de película soplada., como se difunde en el documento EP2256160.

Ahora se ha encontrado que, al seleccionar adecuadamente las características reológicas, térmicas y moleculares de la composición de polietileno, se logra un equilibrio mejorado de dichas propiedades.

20 En particular, se ha encontrado que la viscosidad de cizallamiento en estado fundido y el tiempo de cristalización, en combinación con la estructura molecular del polímero, juegan un papel importante en la determinación de dichas propiedades.

Compendio de la invención

La presente divulgación proporciona una composición de polietileno que tiene las siguientes características:

- 25 1) una densidad entre 0,945 y 0,958 g/cm³, en particular entre 0,948 y 0,955 g/cm³, determinada de conformidad con la ISO 1183 a 23°C;
- 2) una relación de MIF/MIP de 20 a 43, en particular de 25 a 40, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con la ISO 1133;
- 30 3) un MIF de 4,0 a menos de 8,5 g / 10 min, en particular de 4,5 a 8,0 g / 10 min;
- 4) Índice HMWcopo de 3,5 a 20;
- 5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, igual o inferior a 0,82, o inferior a 0,80, en particular de 0,82 a 0,45 o de 0,80 a 0,45;

donde el índice HMWcopo se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

35
$$HMWcopo = (40,02 \times t_{maxDSC}) / (10^{15})$$

donde T10,02 es la viscosidad del complejo de fusión en Pa.s, medida a una temperatura de 190°C en un reómetro de placa paralela (también llamado placa-placa) en modo de cizallamiento dinámico oscilatorio con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; el t_{maxdsc} es el tiempo, en minutos, requerido para alcanzar el valor máximo de flujo de calor (en mW) de la cristalización (tiempo en el que se alcanza la velocidad máxima de cristalización, equivalente al medio tiempo de cristalización t1/2) a una temperatura de 124°C en condiciones de reposo, medida en modo isotérmico en un aparato de calorimetría de barrido diferencial, DSC; LCBI es la relación entre el radio medio cuadrangular de giro R_g, medido por GPC-MALLS, y el radio cuadrado medio de giro para un PE lineal que tiene el mismo peso molecular en un peso en mol de 1,000,000 g/mol.

40

45 De las características definidas anteriormente en 2) y 3), se desprende que los valores MIP de las presentes composiciones de polietileno varían de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,43 g/10 min. (valores aproximados).

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente divulgación se comprenderán mejor con referencia a la siguiente descripción, las reivindicaciones adjuntas y la figura complementaria, donde:

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

Debería comprenderse que las distintas realizaciones no se limitan a las disposiciones y los instrumentos ilustrados en los dibujos.

10 Descripción detallada de la invención

La expresión "composición de polietileno" pretende abarcar, como alternativas, el polímero de etileno simple y la composición polimérica de etileno, en particular una composición de dos o más componentes de polímero de etileno, preferentemente con diferentes pesos moleculares, denominándose también dicha composición polímero "bimodal" o "multimodal" en la técnica pertinente.

15 Típicamente la presente composición de polietileno consiste en o comprende uno o más copolímeros de etileno.

Todas las características definidas en la presente, que comprenden las características 1) a 5) definidas anteriormente, se refieren a dicho polímero de etileno o composición polimérica de etileno. La adición de otros componentes, como los aditivos empleados normalmente en la técnica, puede modificar una o más de dichas características.

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

20 Otra medida de la distribución del peso molecular es proporcionada por la relación M_{w_MALLS} / M_{n_GPC} donde M_{w_MALLS} es la masa molar promedio ponderada medida con MALLS acoplado a GPC y M_{n_GPC} es la masa molar promedio en número, medida por GPC (cromatografía de permeación en gel), como explicado en los ejemplos.

Los valores opcionales de M_{w_MALLS}/M_{n_GPC} preferidos para la presente composición de polietileno varían de 15 a 40, preferiblemente de 17 a 37.

25 Los valores M_{w_MALLS} son preferiblemente equivalentes o superiores a 300.000 g/mol e inferiores a 550.000, preferiblemente de 320.000 a 450.000 g/mol.

Además, el LDPE de la presente composición de polietileno tiene, preferentemente, al menos una de las siguientes características:

30 – peso molecular medio z mayor o igual a 1.200.000 g/mol, en particular de 1.200.000 g/mol a 2.000.000 g/mol, medido por GPC-MALLS (cromatografía de permeación por gel acoplada con dispersión de luz láser);

– contenido de comonómeros menor o igual a 8% en peso, en particular de un 3 a un 8% en peso, con respecto al peso total de la composición.

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

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

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

40 A) 30 — 70% en peso, preferentemente 40 — 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (se prefiere el homopolímero) con una densidad igual o mayor a 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con la ISO 1133, de 30 g/10 min o preferentemente mayor que 35 g/10 min;

B) 30 — 70% en peso, preferentemente 40 — 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de A), preferentemente menor que 0,5 g/10 min.

Las cantidades en porcentajes que anteceden se proporcionan con respecto al peso total de A) + B).

ES 2 724 406 T3

En particular, los intervalos de MIE para el componente A) son de 30 a 100 g/10 min. o de 30 a 95 g/10 min. o de 35 a 100 g/10 min. o de 35 a 95 g/10 min.

Como se mencionó anteriormente, la presente composición de polietileno se puede procesar particularmente bien por medio del proceso de soplado de película.

- 5 La técnica de extrusión de película soplada (también conocida como la Película Tubular) es conocida en la producción de películas de plástico delgadas. El proceso implica la extrusión de una resina termoplástica fundida a través de una matriz anular, seguida de una expansión "en forma de burbuja" de la red fundida.

- 10 La presente composición de polietileno garantiza una adecuada estabilidad de burbuja de la película incluso en las condiciones de procesamiento típicas de plantas industriales a gran escala. En otras palabras, la burbuja de película que sale de la matriz anular permanece estable incluso a altas velocidades de despegue y no muestra tendencia a alterar su geometría ni en la dirección axial ni en la radial.

Preferiblemente, la burbuja tiene una línea de escarcha que delimita el material fundido del material solidificado que no varía más de ± 2 cm en dirección axial durante la prueba de choque (realizada como se detalla en los ejemplos) a una velocidad máxima de despegue.

- 15 La presente divulgación se refiere además a una película soplada que comprende la presente composición de polietileno, conforme se describió anteriormente. En particular, la película soplada puede contener una o múltiples capas, donde al menos una capa comprende la presente composición de polietileno.

Dicha película soplada puede tener un espesor en el intervalo de 8 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm .

- 20 La DDI de una película soplada de 20 μm de espesor de la presente composición de polietileno es por lo general superior a 200 g.

Si bien en principio no se conoce ninguna limitación necesaria acerca del tipo de procesos de polimerización y catalizadores que deben utilizarse, se encontró que la presente composición de polietileno puede prepararse mediante un proceso de polimerización de fase gaseosa en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

- 25 El catalizador Ziegler-Natta comprende el producto de la reacción de un compuesto organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos con un compuesto metálico de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica de los elementos (nueva anotación). En particular, el compuesto metálico de transición puede seleccionarse entre los compuestos de Ti, V, Zr, Cr y Hf y preferentemente se soporta en MgCl_1 .

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

Los compuestos organometálicos preferidos son los compuestos de organo-Al.

Por consiguiente, en una realización preferida, la presente composición de polietileno puede obtenerse mediante el uso de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, más preferentemente, un catalizador Ziegler-Natta apoyado en MgCl_2 , aún más preferentemente un catalizador Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción de:

- 35 a) un componente de catalizador sólido que comprende un compuesto Ti y un compuesto donante de electrones ED apoyado en MgCl_2 ;
b) un compuesto de organo-Al; y opcionalmente
c) un compuesto donante de electrones externo.

- 40 Entre los compuestos de titanio adecuados están los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $\text{TiX}^n(\text{OR}^4)_4-n$, en donde $0 < n < 3$, X es halógeno, preferiblemente cloro, y R^1 es un grupo de hidrocarburos C1-C10. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

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

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

- 45 Se han obtenido excelentes resultados con el uso de ésteres que por tanto son particularmente preferidos como el compuesto ED. Los ejemplos específicos de ésteres son los ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos C20 y en

particular, ésteres de alquilo C1-C8 de ácidos mono carboxílicos alifáticos como etilacetato, formiato de metilo, etilformiato, metilacetato, propilacetato, i-propilacetato, n-butilacetato, i-butilacetato. Además, también se prefieren los éteres alifáticos y particularmente los éteres alifáticos C2-C20, tales como tetrahidrofurano (THF) o dioxano.

5 En dicho componente de catalizador sólido el $MgCl_2$ es el soporte básico, incluso si puede utilizarse una cantidad menor de portadores adicionales. El $MgCl_2$ puede utilizarse como tal u obtenerse de compuestos de Mg utilizados como precursores que pueden transformarse en $MgCl_2$ por medio de la reacción con compuestos de halogenación. Se prefiere particularmente el uso de $MgCl_2$ en la forma activa que es ampliamente conocida por la bibliografía de la patente como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. A partir de estas patentes se sabe que los dihaluros de magnesio en la forma activa utilizados como soporte y cosoporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectro de rayos X en el que la línea de difracción más intensa que aparece en la referencia de tarjeta ASTM del espectro del haluro no activo disminuye su intensidad y se ensancha. En el espectro de rayos X de los dihaluros de magnesio preferidos en forma activa, dicha línea más intensa reduce su intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores con respecto al de la línea más intensa.

15 Son particularmente adecuados para la preparación de la presente composición de polietileno los catalizadores donde el componente de catalizador sólido a) se obtiene primero al poner en contacto el compuesto de titanio con el $MgCl_2$, o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en la presencia de un medio inerte, por lo que se prepara un producto intermedio a') que contiene un compuesto de titanio apoyado en $MgCl_2$, cuyo producto intermedio a') entonces entra en contacto con el compuesto ED que se agrega a la mezcla de reacción solo o en una mezcla con los otros compuestos donde representa el componente principal, opcionalmente en la presencia de un medio inerte.

20 Con el término "componente principal" se pretende que dicho compuesto ED sea el componente principal en términos de cantidad molar, con respecto a los otros compuestos posibles excepto los solventes inertes o diluyentes utilizados para manejar la mezcla de contacto. El producto ED tratado entonces puede someterse a lavados con los solventes adecuados para recuperar el producto final. Si fuera necesario, el tratamiento con el compuesto ED deseado puede repetirse una o más veces.

25 Como se menciona anteriormente, el precursor de $MgCl_2$ puede utilizarse como compuesto de Mg esencial de partida. Este puede seleccionarse, por ejemplo, entre el compuesto de Mg de fórmula MgR'_2 donde los grupos R' pueden ser independientemente grupos hidrocarburo C1-C20 opcionalmente sustituidos, grupos OR, grupos OCOR, cloro, donde R es un grupo hidrocarburo C1-C20 opcionalmente sustituido, con la condición obvia de que los grupos R' no sean simultáneamente cloro. También son adecuados como precursores los aductos de Lewis entre $MgCl_2$ y bases de Lewis adecuadas. Una clase particular y preferida está constituida por los aductos $MgCl_2 (R "OH)_m$ en los que los grupos R' son grupos hidrocarburo C1-C20, preferiblemente grupos alquilo C1-C10, y m es de 0,1 a 6, preferiblemente de 0,5 a 3 y más preferiblemente de 0,5 a 2. Los aductos de este tipo pueden obtenerse generalmente mezclando alcohol y $MgCl_2$ en presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, que funciona bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100 - 130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan por ejemplo, en USP 4,469,648, USP 4,399,054 y W098/44009. Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5,100,849 y 4,829,034.

30 Son particularmente interesantes los aductos de $MgCl_2^*(EtOH)_m$ en los que m es de 0,15 a 1,7 obtenido al someter a los aductos con un contenido más alto de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica llevado a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor anterior. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

La desalcoholización también puede llevarse a cabo al poner al aducto en contacto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos de alcohol.

45 Generalmente estos aductos desalcoholizados también se caracterizan por una porosidad (medida por el método de mercurio) debido a los poros con radios de hasta 0,1 μm que varían de 0,15 a 2,5 cm^3/g preferentemente de 0,25 a 1,5 cm^3/g .

50 Por consiguiente, estos aductos reaccionan con el compuesto de $TiX^n(OR_4)_{4-n}$ (o posiblemente sus mezclas) mencionado anteriormente que es preferentemente tetracloruro de titanio. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante la suspensión del aducto en $TiCl_4$ (generalmente frío). La mezcla se calienta hasta temperaturas que oscilan entre 80-150°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo una o más veces. También puede llevarse a cabo en la presencia de un compuesto donante de electrones como los mencionados anteriormente. Al final de esta etapa el sólido se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede

someterse a lavados con solventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar solventes más polares (que tienen, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados.

5 Como se menciona anteriormente, el producto intermedio a continuación se pone en contacto con el compuesto ED en condiciones capaces de fijar en el sólido una cantidad eficaz de donante. Debido a la alta versatilidad de este método, la cantidad de donante utilizado puede variar ampliamente. Como ejemplo, se puede utilizar en una relación molar respecto del contenido de Ti en el producto intermedio que oscila entre 0,5 y 20 y preferentemente entre 1 y 10. Si bien no es estrictamente necesario, el contacto típicamente se lleva a cabo en un medio líquido tal como un hidrocarburo líquido. La temperatura a la cual el contacto tiene lugar puede variar en función de la naturaleza de los reactivos. Generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de -10° a 150°C y preferentemente de 0° a 120°C . Es claro que deben evitarse las temperaturas que provocan la descomposición o degradación de cualesquiera reactivos específicos incluso si caen dentro del intervalo generalmente adecuado. También, el tiempo de tratamiento puede variar de acuerdo a otras condiciones como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, concentración, etc. Como una indicación general, esta etapa de contacto puede durar entre 10 minutos y 10 horas, más frecuentemente, entre 0,5 y 5 horas. Si se desea, para aumentar el contenido de donante final, esta etapa puede repetirse una o más veces. Al final de esta etapa el sólido se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con solventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar solventes más polares (que tienen, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

20 Como se menciona anteriormente, dicho componente de catalizador sólido se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción, de conformidad con métodos conocidos, con un componente organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos, en particular con un compuesto de Al-alquilo.

25 El compuesto de alquilo-Al se selecciona preferentemente entre los compuestos de trialquil aluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio.

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

El componente catalizador a) se prepolimeriza preferentemente de conformidad con técnicas conocidas, produciendo cantidades reducidas de poliolefina, preferentemente, polipropileno o polietileno.

35 Si el componente sólido a) se trata con el compuesto ED, la prepolimerización puede realizarse antes o después de dicho tratamiento.

La cantidad de prepolímero producido puede ser hasta 500 g por g de componente a). Preferentemente, oscila entre 0,5 y 20 por g de componente sólido a).

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

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

Se encontró que, mediante el uso del catalizador de polimerización descrito anteriormente, la presente composición de polietileno de la presente invención puede prepararse en un proceso que comprende las siguientes etapas, en cualquier orden:

45 a) polimerizar etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;

b) copolimerizar etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno menor que la de la etapa a);

50 donde en al menos uno de dichos reactores de fase gaseosa las partículas poliméricas en expansión fluyen hacia arriba a través de la primera zona de polimerización (tubo de subida) en condiciones de fluidización o transporte rápido, abandonan el tubo de subida e ingresan a la segunda zona de polimerización (tubo de bajada) a través del cual fluyen hacia abajo por

la acción de la gravedad, abandonan dicho tubo de bajada y vuelven a introducirse en el tubo de subida, por lo que se establece una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.

En la primera zona de polimerización (tubo de subida), las condiciones de fluidización rápida se establecen mediante el suministro de una mezcla gaseosa que comprende una o más olefinas (etileno y comonómeros) a una velocidad mayor que la velocidad de transporte de las partículas poliméricas. La velocidad de dicha mezcla de gas comprende preferentemente entre 0,5 y 15 m/s, preferentemente entre 0,8 y 5 m/s. Los términos «velocidad de transporte» y «condiciones de fluidización rápida» son bien conocidos en la técnica; para una definición, véase, por ejemplo "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, páginas 155 y siguientes, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

En la segunda zona de polimerización (tubo de bajada), las partículas poliméricas fluyen por la acción de la gravedad en una forma densificada, de forma tal que se alcanzan los valores de densidad del sólido (masa de polímero por volumen de reactor), que se acercan a la densidad aparente del polímero.

En otras palabras, el polímero fluye verticalmente hacia abajo a través del tubo de bajada en un flujo de tapón (modo de flujo compacto), de forma tal que solamente pequeñas cantidades de gas son arrastradas entre las partículas poliméricas.

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

Preferentemente, la copolimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente bajo (etapa a) se realiza corriente arriba de la copolimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto (etapa b). Para este propósito, en la etapa a) se introduce una mezcla gaseosa que comprende etileno, hidrógeno, comonómero y un gas inerte a un primer reactor de fase gaseosa, preferentemente un reactor de fase gaseosa de lecho fluido. La polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador Ziegler-Natta descrito anteriormente.

El hidrógeno se introduce en una cantidad que depende del catalizador específico utilizado y, en todo caso, adecuado para obtener en la etapa a) un polímero de etileno con un índice de flujo de fusión MIE de 30 g/10 min, o mayor. Para obtener el intervalo de MIE anterior, en la etapa a) la relación molar de hidrógeno/ etileno es de forma indicativa de 0,5 a 5, la cantidad de monómero de etileno es de un 2 a un 20% en volumen, preferentemente de un 5 a un 15% en volumen, en base al volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. La porción restante de mezcla de alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonómeros, si los hubiera. Los gases inertes que son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de nitrógeno o hidrocarburos saturados, donde el más preferido es propano.

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

En una realización preferida, el polímero de etileno obtenido en la etapa a) representa de un 30 a un 70% en peso del polímero de etileno total producido en el proceso global, es decir, en el primero y en el segundo reactor conectados en serie.

El polímero de etileno proveniente de la etapa a) y el gas atrapado a continuación se someten a una etapa de separación de sólido/gas para evitar que la mezcla gaseosa proveniente del primer reactor de polimerización ingrese en el reactor de la etapa b) (segundo reactor de polimerización de fase gaseosa). Dicha mezcla gaseosa puede reciclarse nuevamente en el primer reactor de polimerización, mientras que el polímero de etileno separado se introduce en el reactor de la etapa b). Un punto adecuado para introducir el polímero en el segundo reactor es en la parte de conexión entre el tubo de bajada y el tubo de subida, donde la concentración de sólido es particularmente baja, de forma tal que las condiciones de flujo no se ven afectadas negativamente.

La temperatura de funcionamiento en la etapa b) se encuentra en el intervalo de 65 a 95°C y la presión se encuentra en el intervalo de 1,5 a 4,0 MPa. El segundo reactor de fase gaseosa tiene como propósito producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto mediante la copolimerización del etileno con uno o más comonómeros. Además, para ampliar la distribución de peso molecular del polímero de etileno final, el reactor de la etapa b) puede operarse de forma conveniente mediante el establecimiento de diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del tubo de subida y del tubo de bajada.

A estos efectos, en la etapa b) puede evitarse que la mezcla gaseosa que contiene las partículas poliméricas y proveniente del tubo de subida ingrese total o parcialmente al tubo de bajada, de forma tal de obtener dos zonas de composición de gas diferentes. Esto puede lograrse al introducir una mezcla gaseosa y/o líquida en el tubo de bajada a través de una línea colocada en un punto adecuado del tubo de bajada, preferentemente en la parte superior de este. Dicha mezcla gaseosa y/o líquida debe tener una composición adecuada, diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el tubo de subida. El

5 flujo de dicha mezcla gaseosa y/o líquida puede regularse de forma tal que se genere un flujo de gas hacia arriba que corra en sentido contrario al flujo de las partículas poliméricas, particularmente en su parte superior, que actúe como una barrera para la mezcla gaseosa atrapada entre las partículas poliméricas que provienen del tubo de subida. En particular, es ventajoso introducir una mezcla con un contenido bajo de hidrógeno para producir la fracción de polímero de mayor peso molecular en el tubo de bajada. Pueden introducirse uno o más comonómeros en el tubo de bajada de la etapa b), opcionalmente junto con etileno, propano u otros gases inertes.

10 La relación molar de hidrógeno/etileno en el tubo de bajada de la etapa b) está comprendida entre 0,005 y 0,2, la concentración de etileno está comprendida entre un 0,5 y un 15%, preferentemente entre un 0,5 y un 10% en volumen, la concentración de comonómero está comprendida entre un 0,1 y un 1,5 % en volumen, en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de bajada. El resto es propano o gases inertes similares. Dado que en el tubo de bajada existe una concentración molar de hidrógeno muy baja, al llevar a cabo el presente proceso es posible unir una cantidad relativamente alta de comonómero con la fracción de polietileno de peso molecular alto.

Las partículas poliméricas que provienen del tubo de bajada se vuelven a introducir en el tubo de subida de la etapa b).

15 Dado que las partículas poliméricas continúan reaccionando y no se introduce más comonómero al tubo de subida, la concentración de dicho comonómero disminuye a un intervalo de un 0,1 a un 1,2 % en volumen, en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de subida. En la práctica, el contenido de comonómeros se controla para obtener la densidad deseada de polietileno final. En el tubo de subida de la etapa b) la relación molar de hidrógeno/ etileno se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,5, la concentración de etileno está comprendida entre un 5 y un 20 % en volumen en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de subida. El resto es propano u otros gases inertes.

20 Se proporcionan más detalles sobre el proceso de polimerización descrito anteriormente en el documento W02005019280.

EJEMPLOS

La práctica y ventajas de las diversas realizaciones, composiciones y métodos tal como se proporcionan en la presente se divulgan a continuación en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son ilustrativos solamente y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas de ninguna manera.

25 Los siguientes métodos analíticos se usan para caracterizar las composiciones de polímero.

Densidad

Determinada de conformidad con ISO 1183 a 23°C.

Índice HMWcopo

30 Para cuantificar el potencial de cristalización y procesabilidad del polímero, se utiliza el Índice HMWcopo (copolímero de alto peso molecular), que se define mediante la siguiente fórmula:

$$\text{HMWcopo} = (1 - 10,02 \times t_{\text{maxDSC}}) / (0,1^5)$$

35 Disminuye a medida que aumenta el potencial de procesamiento conveniente (baja viscosidad de fusión) y ante una rápida cristalización del polímero. También es una descripción y cuantificación de la cantidad de fracción de alto peso molecular, relacionada con la viscosidad del complejo de fusión $_{10,02}$ a la frecuencia de 0.02 rad/s y la cantidad de comonómero incorporado que retrasa la cristalización, cuantificada por el tiempo de flujo de calor máximo para la cristalización en reposo, t_{maxDSC} . La viscosidad de la masa fundida $_{710,02}$ se determina mediante una medición en cizallamiento dinámico oscilatorio en un reómetro rotatorio de placas paralelas (en este caso, un AntonPaar MCR300), con placas de 25 mm de diámetro, a $T = 190^\circ\text{C}$. Las muestras se preparan en una prensa de fusión a 200°C , bajo una presión de 200 bar durante 4 minutos, en una placa de un espesor de aproximadamente 1 mm y se estampan en discos de 25 mm de diámetro, que se insertan en el reómetro. La medición se realiza en modo de cizallamiento oscilante dinámico como un "barrido de frecuencia", que mide frecuencias de 620 a 0,02 rad/s, con una amplitud de deformación constante del 5% (en el régimen reológico lineal). El t_{maxDSC} se determina mediante un aparato de calorimetría diferencial de barrido, TA Instruments Q2000, en condiciones isotérmicas a una temperatura constante de 124°C . Se pesan 5-6 mg de muestra y se introducen en las bandejas de aluminio DSC. La muestra se calienta con 20K/min hasta 200°C y se enfría también con 20K/min a la temperatura de prueba, para borrar el historial térmico. La prueba isotérmica comienza inmediatamente después y se registra el tiempo hasta que se produce la cristalización. El intervalo de tiempo hasta el flujo de calor de cristalización máximo (pico), t_{maxDSC} , se determina mediante el software del proveedor (TA Instruments). La medición se repite 3 veces y luego se calcula un valor promedio (en minutos). Si no se observa cristalización en estas condiciones durante más de 120 minutos, se utiliza el valor de $t_{\text{maxDSC}} = 120$ minutos para cálculos adicionales del índice HMWcopo.

El valor de la viscosidad del material fundido se multiplica por el valor $t_{\max DSC}$ y el producto no se neutraliza por un factor de 100000 (10^5).

Determinación de la distribución de peso molecular

5 La determinación de las distribuciones de masa molar y el peso molecular promedio numérico medio M_n se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación por gel a alta temperatura con el uso del método descrito en ISO 16014-1, -2, -4, de 2003. El peso molecular promedio en peso M_w y el promedio $Z M_z$, así como la relación M_w/M_n derivada se determinaron por MALLS acoplado con GPC, como se describe a continuación. Las especificaciones de conformidad con las normas ISO mencionadas son las siguientes: Solvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura de aparato y soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo IR-4 de PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), apto para su uso con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente precolumna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 (Showa Denko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Muenchen, Alemania) conectadas en serie. El solvente se destiló al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con un 0,025% en peso de 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol. La velocidad de flujo utilizada fue de 1 ml/min., la inyección fue de 500p1 y la concentración polimérica se encontraba en el intervalo de $0,01\% < \text{conc.} < 0,05\% \text{ p/p}$. La calibración del peso molecular se estableció mediante el uso de estándares de poliestireno (PS) monodisperso de Polymer Laboratories (actualmente Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el intervalo de 580g/mol a 1160000g/mol y adicionalmente con hexadecano. La curva de calibración a continuación se adaptó a polietileno (PE) por medio del método de calibración universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., & en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Los parámetros de Mark-Houwling utilizados fueron para PS: $k_{PS}=0,000121 \text{ dl/g}$, $\alpha^{PS}=0,706$ y para PE $k_{PE}=0,000406 \text{ dl/g}$, $\alpha^{PE}=0,725$, válidos en TCB a 135°C. El registro, la calibración y el cálculo de datos se realizó utilizando NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania) respectivamente.

Índice de flujo de fusión

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

25 Índice de ramificación de cadena larga (LCBI)

El índice de LCB corresponde al factor de ramificación g' , medido para un peso molecular de 10^6 g/mol . El factor de ramificación g' , que permite determinar ramificaciones de cadena larga a un M_w elevado, se midió mediante cromatografía de permeación por gel (GPC) acoplada con dispersión de luz láser de ángulo múltiple (MALLS). El radio de giro para cada fracción eluida de la GPC (como se describe anteriormente, pero con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min. y una columna empaquetada con partículas de 30pm) se midió mediante el análisis de dispersión de luz en los diferentes ángulos con la MALLS (detector Wyatt Dawn EOS, Wyatt Technology, Santa Barbara, Calif.). Se usó una fuente láser de 120mW de longitud de onda 658 nm. El índice específico de refracción se tomó como 0,104 ml/g. Se realizó una evaluación de datos con el software Wyatt ASTRA 4.7.3 y CORONA 1.4. El índice LCB se determina como se describe a continuación.

35 El parámetro g' es la relación entre el radio de giro medio cuadrático medido y el de un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular. Las moléculas lineales muestran un g' de 1, mientras que valores menores que 1 indican la presencia de LCB. Los valores de g' en función del peso molar, M , se calcularon a partir de la ecuación:

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

donde $\langle Rg^2 \rangle$, M es el radio de giro del valor medio cuadrático para la fracción de peso molar M .

40 El radio de giro para cada fracción eluida de la GPC (como se describe anteriormente, pero con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min. y una columna empaquetada con partículas de 301am) se mide mediante el análisis de dispersión de luz en los diferentes ángulos. Por consiguiente, a partir de esta configuración de MALLS es posible determinar el peso molar M y $\langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra}, M}$ y definir un g' a un M medido = 10^6 g/mol . $\langle Rg^2 \rangle_{\text{ref. lineal}, M}$ se calculó mediante la relación establecida entre el radio de giro y el peso molecular para un polímero lineal en solución (Zimm y Stockmayer WH 1949) y se confirmó mediante la medición de una referencia de PE lineal con el mismo aparato y metodología descritos.

45 El mismo protocolo se describe en los siguientes documentos. Zimm BH, Stockmayer WH (1949) *The dimensions of chain molecules containing branches and rings*. J Chem Phys 17 Rubinstein M., Colby RH. (2003), *Polymer Physics*, Oxford University Press

Contenido de comonomeros

50 El contenido de comonomeros se determina por medio de IR de conformidad con ASTM D 6248 98, mediante el uso de un espectrómetro FT-IR Tensor 27 de Bruker, calibrado con un modelo quimiométrico para determinar las cadenas

laterales de etilo o butilo en PE para buteno o hexano como comonomero, respectivamente. El resultado se compara con el contenido de comonomeros estimado derivado del equilibrio de masa del proceso de polimerización y se encontró que concordaba.

Índice de impacto por caída de dardo (DDI)

- 5 Se determina de conformidad con el documento ASTM D1709, método A, sobre una película con un espesor de 10 µm o 20 µm.

Estabilidad de burbuja

- 10 Las películas sopladas se produjeron en una planta de soplado de película Alpine, que comprende un extrusor con un diámetro D_1 de 50 mm y una longitud de $21D_1$ (= 1,05 m) y una matriz anular que tiene un diámetro D_2 de 120 mm y un ancho de brecha de 1 mm. Las películas se produjeron a velocidades de despegue ascendentes, con lo que se obtuvieron valores decrecientes de ancho de película, como se detalla a continuación.

La relación de explosión fue de 4:1 y la longitud de tallo de 90 cm.

La temperatura de la composición de polietileno en el extrusor fue de 225-230°C.

- 15 La estabilidad de burbuja de la película se determinó mediante el siguiente procedimiento, que incluye una prueba preliminar y una prueba de choque, como se detalla a continuación.

En la prueba preliminar, la velocidad de despegue se ajustó a velocidades de despegue en aumento predeterminadas, es decir, a 35, 58, 63, 70, 77 y 87 m/min (= velocidad máxima de enrollamiento). Después de alcanzar la velocidad de despegue respectiva y ajustar la longitud del cuello a 90 cm mediante el ajuste del soplador de aire de enfriamiento, se observó la oscilación axial de la burbuja de la película.

- 20 La prueba se consideró terminada y aprobada a una velocidad dada si la oscilación axial de la burbuja que se estaba formando estaba en el intervalo de ± 2 cm durante un período de observación de un (1) minuto.

- 25 La prueba de choque se realizó posteriormente a la misma configuración de velocidad de despegue que la prueba preliminar. En la prueba de choque, la burbuja se hizo oscilar axialmente. Esto se realizó al abrir completamente el iris del soplador de aire de enfriamiento durante un período de aproximadamente 7 s. El iris se restableció a la posición inicial. La abertura y el cierre del iris se controlaron a través de la presión del aire de refrigeración. Sin embargo, a una temperatura ambiente superior a 25°C, la apertura del iris mencionada anteriormente por sí sola no es suficiente para poner la burbuja de la película en oscilación. En consecuencia, a temperaturas superiores a 25°C, primero se abrió el iris y luego se cerró completamente durante un máximo de 3 s, después de lo cual se restableció a la posición inicial, siempre vigilado por medio de la presión del aire. La prueba de choque se consideró superada a una velocidad de despegue determinada si las oscilaciones de la burbuja de la película habían disminuido a ± 2 cm en 2 minutos.

- 30 Esto se hizo para cada una de las velocidades de despegue ascendentes mencionadas anteriormente. Si la prueba de choque o la prueba preliminar no se pasaron a una velocidad de despegue particular, se otorgó el grado de estabilidad correspondiente a la velocidad de despegue más baja anterior.

Para otorgar el grado de estabilidad se utilizó el siguiente ranking.

35

Velocidad de despegue	Grado de estabilidad
87 (8 µm)	1
77 (9 µm)	2
70 (10 µm)	3
63 (11 µm)	4
58 (12 µm)	5
35 (20 µm)	6

- Configuración del proceso

El proceso de polimerización se llevó a cabo en condiciones continuas en una planta que comprendía dos reactores de fase gaseosa conectados en serie como se muestra en la Figura 1.

El catalizador de polimerización se prepara de la siguiente manera.

- 5 Un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contiene aproximadamente 3 moles de alcohol se prepara siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de la Patente de los Estados Unidos No. 4.399.054, pero trabajando a 2000 RPM en lugar de 10000 RPM. El aducto se somete a un tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, en un rango de temperaturas de 50-150°C hasta que se alcanza un contenido de peso de 25% de alcohol. En un matraz redondo de cuatro bocas de 2 l, purgado con nitrógeno, se introduce 1L de $TiCl_4$ a aproximadamente 0 °C. Luego, a aproximadamente la misma temperatura, se añaden bajo agitación 70 g de un aducto esférico de $MgCl_2/EtOH$ que contiene 25% en peso de etanol y se prepara como se describe anteriormente. La temperatura se eleva hasta aproximadamente 140°C en aproximadamente 2 h y se mantiene durante aproximadamente 60 min. Luego, la agitación se discontinúa, el producto sólido se permite asentarse y se extrae el líquido sobrenadante.

El residuo sólido entonces se lava una vez con heptano a 80°C y cinco veces con hexano a 25°C y se seca al vacío a 30°C.

- 15 Una cantidad suficiente de componente catalizador sólido preparado de conformidad con la ruta sintética informada anteriormente se polimerizó previamente con propileno en una cantidad de 1 g de polipropileno/g de componente catalizador, de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 7 del documento W001/85803.

Ejemplo 1

- 20 Se introdujeron 9 g/h del catalizador que se preparó como se describió anteriormente, con el uso de 5 kg/h de propano líquido, en un aparato de contacto previo, en el que también se administró triisobutilaluminio (TIBA). La relación en peso entre alquil aluminio y el componente de catalizador sólido fue de 2:1. La etapa de contacto previo se llevó a cabo con agitación a 40°C con un tiempo de permanencia total de 60 minutos.

- 25 El catalizador ingresa al primer reactor de polimerización de fase gaseosa de la figura 1 por medio de la línea 10. En el primer reactor el etileno se polimerizó con el uso de H_2 como un regulador de peso molecular en presencia de propano como un diluyente inerte. 48 kg/h de etileno y 160 g/h de hidrógeno se introdujeron en el primer reactor por medio de la línea 9. No se introdujo ningún comonomero en el primer reactor.

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

- 30 El polímero producido en el primer reactor tuvo un índice de fusión MIE de aproximadamente 40 g/10 min. y una densidad de 0,966 kg/dm³.

- 35 El segundo reactor se operó en condiciones de polimerización de aproximadamente 82°C y una presión de 2,5 MPa. El elevador tiene un diámetro interno de 200 mm y una longitud de 19 m. El bajante tiene una longitud total de 18 m, una parte superior de 5 m con un diámetro interno de 300 mm y una parte inferior de 13 m con un diámetro interno de 150 mm. Para ampliar la distribución del peso molecular del polímero de etileno final, el segundo reactor se puso en funcionamiento estableciendo distintas condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno en el elevador 32 y en el bajante 33. Esto se logra al introducir por medio de la línea 52, 200 kg/h de una corriente líquida (barrera líquida) en la parte superior del tubo de bajada 33. Dicha corriente líquida tiene una composición diferente a la de la mezcla de gas presente en el tubo de subida. Dichas concentraciones diferentes de monómeros e hidrógeno dentro del tubo de subida, el tubo de bajada del segundo reactor y la composición de la barrera líquida se indican en la tabla 1. La corriente líquida de la línea 52 proviene de la etapa de condensación en el condensador 49, en condiciones de funcionamiento de 56°C y 2,5 MPa, donde una parte de la corriente de reciclaje se enfría y condensa parcialmente. Como se muestra en la figura, se coloca un recipiente de separación y una bomba en orden corriente abajo del condensador 49. Los monómeros para el tubo de bajada se alimentaron en 3 posiciones (1Mes 46). En el punto de dosificación 1, ubicado justo debajo de la barrera, se introdujeron 10 kg/h de etileno y 0,70 kg/h de 1-hexeno. En el punto de dosificación 2, ubicado a 2,3 metros por debajo del punto de dosificación 1, se introdujeron 5 kg/h de etileno. En el punto de dosificación 3, ubicado a 4 metros por debajo del punto de dosificación 2, se introdujeron 5 kg/h de etileno. En cada uno de los 3 puntos de dosificación, se alimentó adicionalmente un líquido tomado de la corriente 52 en una proporción de etileno de 1:1. Se alimentaron 5 kg/h de propano, 30,3 kg/h de etileno y 11 g/h de hidrógeno a través de la línea 45 en el sistema de reciclaje.

- 50 El polímero final se descargó de forma discontinua por medio de la línea 54.

El proceso de polimerización en el segundo reactor produjo fracciones de polietileno de un peso molecular relativamente alto. En la tabla 1 se especifican las propiedades del producto final. Puede observarse que el índice de fusión del producto final disminuye en comparación con la resina de etileno producida en el primer reactor, lo que muestra la formación de fracciones de peso molecular alto en el segundo reactor.

- 5 El primer reactor produjo alrededor de un 48 % en peso (% en peso dividido) de la cantidad total de la resina de polietileno final producida por el primer y el segundo reactor.

La cantidad de comonomero (hexeno-1) fue de aproximadamente 0,7% en peso.

Ejemplo 2

- 10 En comparación con el ejemplo 1, las condiciones fueron las mismas, excepto por una alimentación de THF (tetrahidrofurano) al aparato de precontacto. La relación entre TIBA y THF fue 300 g/g.

Ejemplo 3

En comparación con el ejemplo 1, las condiciones fueron las mismas, excepto por una alimentación de THF (tetrahidrofurano) al aparato de precontacto. La relación entre TIBA y THF fue 150 g/g.

Ejemplo comparativo 1

- 15 El polímero de este ejemplo comparativo es la composición de polietileno disponible en el mercado con el nombre comercial HIZEX 7000F (Prime Polymer Co.).

ES 2 724 406 T3

Condiciones operativas - Primer reactor	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Comp. 1
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄	2,4	2,3	2,5	-
C ₂ H ₄ %	7,7	8,3	8,1	
División (% en peso)	48	48	48	
MIE A)	42	44	40	
Condiciones operativas - Segundo reactor				
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ en el tubo de subida	0,13	0,14	0,13	-
% de C ₂ H ₄ en el tubo de subida	9	13,1	15,1	
% de C ₆ -H ₁₂ en el tubo de subida	0,18	0,3	0,35	
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ en el tubo de bajada	0,085	0,07	0,074	
% de C ₂ H ₄ en el tubo de bajada	2,6	5,4	7	
% de C ₆ -H ₂ en el tubo de bajada	0,21	0,34	0,45	
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ en la barrera	0,024	0,025	0,024	
% de C ₂ H ₄ en la barrera	5,5	8	9,7	
% de C ₆ -H ₂ en la barrera	0,24	0,38	0,51	
Propiedades del polímero				
Densidad (A) [g/cm ³]	0,966	0,967	0,966	
MIP de resina final [g/10 min]	0,19	0,24	0,2	0,21
MIF de resina final [g/10 min]	6,7	7,4	5,7	8
Densidad de resina final [g/cm ³]	0,953	0,953	0,952	0,953
MIF/MIP de resina final	35,3	30,7	28,6	38,1
M _w _MALLS/M _n GPC	28,9	37,5	20,8	48,0
M _w _MALLS [g/mol]	568641	442889	432518	508244
M _Z _MALLS [g/mol]	3393124	2468181	1716861	2689956
LCBI a 1,000,000 g/mol	0,50	0,58	0,68	0,57
HMWcopo	7,4	4,3	7,0	463,1
DDI 20um / 10 μm [g]	240 / 170	261 / 265	340 / 270	-430 / -380
Estabilidad de burbuja	1	1	1	-4-6

Notas: C₂H₄ = etileno; C₆-H₁₂ = hexeno; las cantidades de etileno y hexeno se expresan en porcentaje en moles; División = cantidad en peso de polímero producido en el reactor en cuestión

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno que tiene las siguientes características:

- 5
- 1) una densidad entre 0,945 y 0,958 g/cm³, en particular entre 0,948 y 0,955 g/cm³, determinada de conformidad con la ISO 1183 a 23°C;
- 2) una relación de MIF/MIP de 20 a 43, en particular de 25 a 40, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con la ISO 1133;
- 3) MIN de 4,0 a menos de 8,5 g / 10 min, en particular de 4,5 a 8,0 g / 10 min;
- 10
- 4) Índice HMWcopo de 3,5 a 20;
- 5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, igual o inferior a 0,82, o inferior a 0,80, en particular de 0,82 a 0,45 o de 0,80 a 0,45;

donde el índice HMWcopo se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{HMWcopo} = (110,02 \times t_{\text{maxDSC}})/(10^5)$$

15

donde T10,02 es la viscosidad del complejo de fusión en Pa.s, medida a una temperatura de 190°C en un reómetro de placa paralela en modo de cizallamiento dinámico oscilatorio con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; el t_{maxDSC} es el tiempo en minutos requerido para alcanzar el valor máximo de flujo de calor de la cristalización a una temperatura de 124°C en condiciones de reposo, medida en modo isotérmico en un aparato de calorimetría de barrido diferencial; LCBI es la relación entre el radio medio cuadrangular de giro R_g , medido por GPC-MALLS, y el radio cuadrado medio de giro para un PE lineal que tiene el mismo peso molecular,

20

2. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que comprende o consiste en uno o más copolímeros de etileno.

3. La composición de polietileno de las reivindicaciones 1 o 2, que puede obtenerse mediante el uso de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

25

4. La composición de polietileno de la reivindicación 3, donde el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende el producto de reacción de:

- a) un componente de catalizador sólido prepolimerizado que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCl₂;
- b) un compuesto de organo-Al; y opcionalmente
- 30
- c) un compuesto donante de electrones externo.

5. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que tiene al menos una de las siguientes características adicionales:

- peso molecular promedio en Z Mz equivalente o superior a 1.200.000 g/mol, en particular de 1.200.000 a 3.500.000 g/mol, medido en GPC-MALLS;
- 35
- valores $M_w_{\text{MALL}}/M_n_{\text{GPC}}$ de 15 a 40, preferiblemente, de 17 a 27;
- contenido de comonomeros menor o igual a 2,5% en peso, en particular de un 0,8 a un 2% en peso, con respecto al peso total de la composición (como se determinó mediante IR).

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

- 40
- A) 30 — 70% en peso, preferentemente 40 — 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (se prefiere el homopolímero) con una densidad igual o mayor a 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con la ISO 1133, de 40 - 35 g/10 min;

B) 30 — 70% en peso, preferentemente 40 — 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de A), preferentemente menor que 0,5 g/10 min.

7. Los artículos fabricados que comprenden la composición de polietileno de la reivindicación 1.

5 8. Los artículos fabricados de acuerdo con la reivindicación 7 en forma de películas mono o multicapa, en donde al menos una capa comprende la composición de polietileno de la reivindicación 1.

9. Proceso para preparar la composición de polietileno de la reivindicación 1, donde todas las etapas de polimerización se llevan a cabo en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta soportado sobre MgCl₂.

10. El proceso de la reivindicación 9, que comprende las siguientes etapas en cualquier orden:

10 a) polimerizar etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;

b) copolimerizar etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno menor que la de la etapa a);

15 donde en al menos uno de dichos reactores de fase gaseosa las partículas poliméricas en expansión fluyen hacia arriba a través de la primera zona de polimerización en condiciones de fluidización o transporte rápido, abandonan el tubo de subida e ingresan a la segunda zona de polimerización a través de la cual fluyen hacia abajo por la acción de la gravedad, abandonan dicha segunda zona de polimerización y vuelven a introducirse en la primera zona de polimerización, por lo que se establece una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.

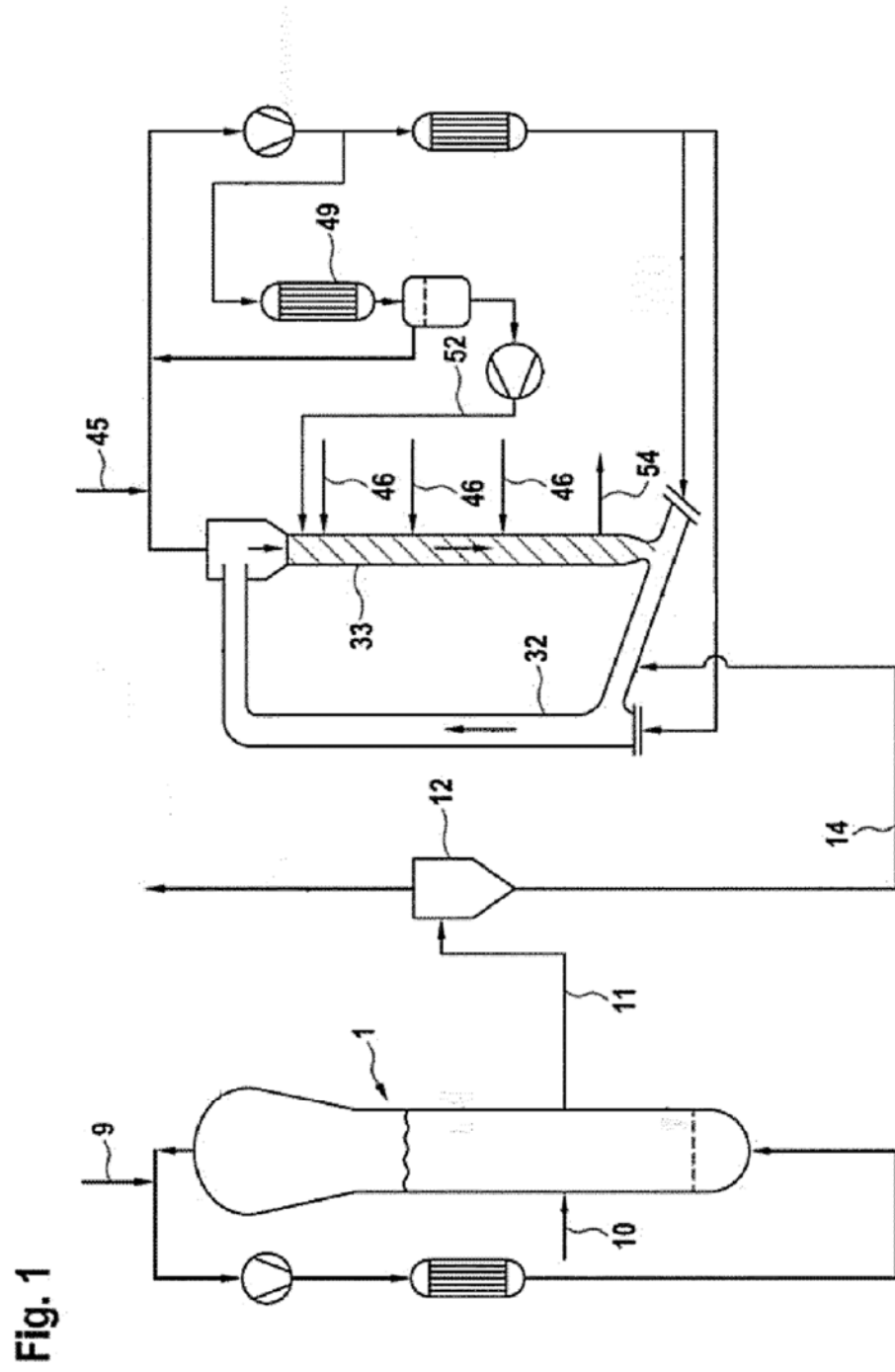


Fig. 1