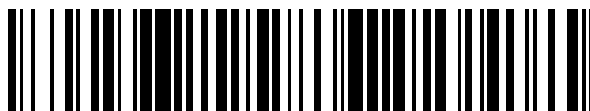


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 385**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015 PCT/EP2015/002588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15817759 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3237532**

54 Título: **Procedimiento para la producción de mezclas de polietileno multimodales que incluyen componentes de peso molecular ultra alto**

30 Prioridad:

22.12.2014 EP 14004368

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

15.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EK, CARL-GUSTAF;
RÄTZSCH, THOMAS y
KRETZSCHMAR, BERND**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 727 385 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de mezclas de polietileno multimodales que incluyen componentes de peso molecular ultra alto

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal con un componente de peso molecular ultra alto y un componente de polietileno convencional fundiendo por separado el componente de peso molecular ultra alto y el componente de polietileno convencional y combinando las masas fundidas. La composición de polietileno multimodal resultante muestra una homogeneidad mejorada con una degradación mínima durante la mezcla en fundido.

Antecedentes de la invención

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

El documento WO2013/060736 da a conocer una mezcla de polietileno de alta densidad, que comprende (A) del 55 al 95% en peso de un componente de copolímero de polietileno multimodal de alta densidad que tiene una densidad de, como mínimo, 940 kg/m³, y (B) del 5 a 45% en peso de un homopolímero de polietileno de peso molecular ultra alto que tiene una viscosidad intrínseca de, como mínimo, 6 dl/g y un MFR₂₁ de menos de 0,5 g/10 m en (polietileno UHMW); y en el que dicha mezcla tiene un MFR₂₁ de 10,0 g/10min o menos y una densidad de, como mínimo, 940 kg/m³.

Las poliolefinas multimodales, especialmente los polietilenos multimodales son inherentemente difíciles de homogeneizar debido a una gran diferencia en las viscosidades y una gran diferencia en el tamaño de partícula de las diversas partículas de polvo del reactor. Especialmente en los procedimientos de polimerización secuencial, las partículas de polvo de alto peso molecular y alta viscosidad son normalmente considerablemente más grandes que las partículas de peso molecular más bajo. Durante la etapa de homogeneización, las partículas de polietileno de alto peso molecular son difíciles de homogeneizar dentro de la masa fundida del polímero, por lo que se producen las llamadas "manchas blancas" en el material compuesto. Estas manchas blancas generalmente tienen un tamaño de menor que 10 μ m, aproximadamente, 50 micrómetros, aunque ocasionalmente pueden tener un tamaño de hasta 0,1 mm o incluso 0,5 mm, y comprenden partículas de polímero de alto peso molecular que no se han dispersado adecuadamente en la composición. Además, cuando se combinan composiciones de polímeros, por ejemplo, para la producción de películas, se producen a menudo partículas de gel con un tamaño de, aproximadamente, 0,01 a 1 mm. Estas partículas de gel también comprenden partículas de polímero de alto peso molecular que no están dispersadas adecuadamente y aparecen como inhomogeneidades desfigurantes en la película terminada. Además, las inhomogeneidades en las composiciones de polímeros multimodales también pueden aumentar la rugosidad de la superficie de los artículos producidos a partir de las mismas.

Una posibilidad de romper estas partículas altamente viscosas es utilizar fuerzas de cizalladura más elevadas durante la mezcla. Las fuerzas de cizalladura más elevadas se aplican generalmente en la medida necesaria, con respecto a las necesidades, los límites de degradación del polímero, los costes de energía, los costes de los estabilizantes de proceso necesarios y otros límites físicos, tales como bajas viscosidades y menores fuerzas de cizalladura debido a las altas temperaturas generadas y la capacidad de enfriamiento limitada.

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

Estos problemas de compatibilidad se aplican particularmente en el caso de que se incluya un componente de peso molecular ultra alto (UHMW) en una composición de polietileno para mejorar aún más las propiedades de resistencia, ya que cada vez es más difícil homogeneizar las partículas de peso molecular ultra alto en la matriz polimérica.

De este modo, existe aún una necesidad de procedimientos para incorporar componentes de peso molecular ultra alto en resinas de polietileno multimodales, de manera que se obtenga una mezcla homogénea, con un mínimo de partículas de UHMW, las denominadas manchas blancas, con una degradación mínima de las cadenas de polímero.

Sorprendentemente, se ha descubierto que este objetivo se puede conseguir cuando se mezcla el componente de polietileno UHMW con una resina de polietileno de peso molecular promedio en peso más bajo que están ambos, como mínimo, parcialmente en forma líquida para formar la composición de polietileno deseada. Esto se consigue al fundir, como mínimo, parcialmente el componente de polietileno UHMW y la resina de polietileno de peso molecular

promedio en peso más bajo antes de la etapa de mezcla. Dicha composición muestra, sorprendentemente, una baja cantidad de manchas blancas incluso cuando se mezcla en condiciones suaves para evitar la degradación.

Características de la invención

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

10 i) fundir, como mínimo, parcialmente una primera resina de polietileno (A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad Mv de igual o mayor que 700 kg/mol a igual o menor que 10.000 kg/mol y una densidad de igual o mayor que 920 kg/m³ a igual o menor que 960 kg/m³ en un primer dispositivo de homogeneización, de modo que, como mínimo, el 20% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funda al salir del primer dispositivo de homogeneización,

15 ii) fundir, como mínimo, parcialmente una segunda resina de polietileno (B) que tiene un Mw de igual o mayor que 50 kg/mol a menor que 500 kg/mol, y una densidad de igual o mayor que 910 kg/m³ a igual o menor que 960 kg/m³ en un segundo dispositivo de homogeneización con, como mínimo, dos zonas de alimentación, la segunda zona de alimentación situada aguas abajo de la primera zona de alimentación, de modo que la segunda resina de polietileno (B) introducida en la primera zona de alimentación se funda, como mínimo, parcialmente antes de alcanzar la segunda zona de alimentación del segundo dispositivo de homogeneización,

20 iii) combinar la primera resina de polietileno, como mínimo, parcialmente fundida (A) con la segunda resina de polietileno, como mínimo, parcialmente fundida (B) en dicho segundo dispositivo de homogeneización,

25 iv) mezclar la primera resina de polietileno (A) combinada y la segunda resina de polietileno (B) en dicho segundo dispositivo de homogeneización para formar una composición de polietileno multimodal,

30 en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 a 10,0 g/10 min y una densidad de igual o mayor que 910 kg/m³ a igual o menor que 970 kg/m³ y la cantidad de la primera resina de polietileno (A) en la composición de polietileno multimodal es del 0,5 al 50% en peso de la composición de polietileno total.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

35 Una composición de polietileno, según la presente invención, se refiere a un polímero derivado de, como mínimo, el 50% molar de unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero adicionales.

40 El término "homopolímero" indica, por lo tanto, un polímero que comprende esencialmente unidades de monómero de etileno. Debido a los requisitos de la polimerización a gran escala, puede ser posible que el homopolímero de etileno incluya pequeñas cantidades de unidades de comonómero adicionales, que generalmente están por debajo del 0,05% molar, preferentemente, por debajo del 0,01% molar del homopolímero de etileno. Por consiguiente, el término "copolímero" se refiere un polímero derivado de unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero adicionales en una cantidad de más del 0,05% molar.

45 Normalmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes de la composición. Así, por ejemplo, una composición que comprende solamente dos fracciones se denomina "bimodal", mientras que una composición que comprende tres fracciones se llama "trimodal".

50 El componente de peso molecular ultra alto (UHMW) en la composición de polietileno es el componente que tiene un peso molecular promedio en viscosidad Mv de 700 kg/mol a 10.000 kg/mol. De este modo, en la redacción de la reivindicación 1, el componente UHMW indica la primera resina de polietileno (A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad Mv de igual o mayor que 700 kg/mol a igual o menor que 10.000 kg/mol.

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

65 • Masa molar promedio en número o Mn (también denominada de forma genérica peso molecular promedio en número) con $Mn = \sum M_i N_i / \sum N_i$

- Masa molar promedio en peso o Mw (w es para el peso; también denominada comúnmente peso promedio) con $Mw = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i$

5 • Masa molar promedio Z o Mz con $Mz = \sum M_j^3 N_j / \sum M_i^2 N_i$

- Masa molar promedio en viscosidad o Mv con $Mv = [\sum M_i^{1+a} N_i / \sum M_i N_i]^{1/a}$

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

El término "resina base" indica la parte polimérica de la composición sin cargas, tales como el negro de humo. Un experto en la materia entenderá que las medidas con respecto a la resina base requieren la presencia de estabilizantes.

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

30 Preferentemente, la composición comprende negro de humo en una cantidad del 8% en peso o menos, más preferentemente, en una cantidad del 1 al 4% en peso, de la composición total.

Es preferente adicionalmente, que la cantidad de aditivos diferentes de negro de humo y las cargas opcionales sea del 1% en peso o menos, más preferentemente del 0,5% en peso o menos.

35 El término "dispositivo de homogeneización" indica un dispositivo adecuado para homogeneizar fundidos de poliolefina o resinas de poliolefina, como mínimo, parcialmente fundidas mediante mezcla distributiva. Los dispositivos de homogeneización adecuados son mezcladoras, amasadoras y extrusoras. Estos dispositivos son conocidos en la técnica.

40 Las extrusoras se pueden clasificar como extrusoras pequeñas y extrusoras grandes. Una extrusora se denomina pequeña si la temperatura de la masa fundida en la extrusora podría verse afectada de manera efectiva por las temperaturas del cilindro de la extrusora por conducción de calor, es decir, por calentamiento o enfriamiento externo del cilindro.

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

General

Procedimiento

55 Primera etapa de homogeneización

En el procedimiento, según la presente invención, la primera resina de polietileno (A) se homogeneiza fundiendo, como mínimo, parcialmente la primera resina de polietileno (A) en un primer dispositivo de homogeneización.

60 De este modo, la resina de polietileno (A) se puede alimentar al primer dispositivo de homogeneización como gránulos o como polvo. Preferentemente, la resina de polietileno (A) se introduce como polvo.

Los primeros dispositivos de homogeneización adecuados son mezcladoras o extrusoras. Especialmente adecuados son las extrusoras de doble husillo, tales como, por ejemplo, extrusoras de doble husillo Coperion ZSK.

65

El punto de ajuste para la temperatura del cilindro en la extrusora es, preferentemente, de 150°C a 220°C, más preferentemente, de 160°C a 210°C y, de la manera más preferente, de 170°C a 200°C. Para las extrusoras pequeñas y también para las extrusoras grandes durante la puesta en marcha, los cilindros se calientan típicamente, por ejemplo, mediante bandas eléctricas. Sin embargo, tal como es bien sabido por los expertos en la materia, las extrusoras grandes generalmente operan adiabáticamente y entonces las temperaturas del cilindro no se controlan y prácticamente se vinculan con las temperaturas generadas en la masa fundida a lo largo de la longitud de la extrusora.

La productividad se selecciona en función del volumen de producción deseado. Tal como entiende el experto en la materia, se puede conseguir una mayor productividad mediante extrusoras que tienen un diámetro mayor. Los principios de ampliación útiles para la mezcla se presentan, entre otros, en Rauwendaal, Polymer Extrusion, Hanser Publishers, Munich, 1986 (ISBN 3-446-14196-0), en la tabla 8-4 en la página 439. Esta muestra que la proporción de las velocidades de salida es directamente proporcional al cubo de la proporción de los diámetros.

$$V_2^3 = V_1^3 \cdot \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^3$$

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

Sería apropiada una productividad de las extrusoras a pequeña escala de laboratorio y piloto dentro de un intervalo de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 200 kg/h y, para las extrusoras a gran escala de producción, la productividad podría ser de aproximadamente, 300 a, aproximadamente, 20.000 kg/h.

La velocidad del husillo es, preferentemente, de 300 min⁻¹ a 800 min⁻¹, más preferentemente de 400 min⁻¹ a 600 min⁻¹.

Para una extrusora de doble husillo corrotante, el puerto de alimentación del primer dispositivo de homogeneización se ubica, preferentemente, de modo que la L/D es de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 18, en la que L es la distancia desde el puerto de alimentación a la hilera y D es el diámetro.

Es posible que el primer dispositivo de homogeneización tenga un puerto de alimentación adicional aguas abajo del puerto de alimentación mencionado anteriormente. Entonces es preferente que la distancia entre dicho puerto de alimentación adicional y la hilera sea tal que la proporción de dicha distancia al diámetro del husillo no sea menor que 10.

Sin embargo, es preferente alimentar todos los componentes al primer dispositivo de homogeneización a través de un puerto de alimentación. Para las extrusoras/mezcladoras de doble husillo contrarrotantes, que normalmente tienen una longitud más corta en comparación con las extrusoras de doble husillo corrotantes, por ejemplo, Kobe LCM y Japan Steel Works CIM, todos los componentes se alimentan, preferentemente, a través de un puerto de alimentación.

Pueden añadirse aditivos, tal como se han definido anteriormente, a una o a ambas zonas de alimentación.

En el primer dispositivo de homogeneización, como mínimo, el 20% en peso, preferentemente, como mínimo, el 50% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 75% en peso y, de la manera más preferente, como mínimo, el 95% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funde al salir del primer dispositivo de homogeneización. En una realización preferente, el 100% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funde al salir del primer dispositivo de homogeneización. Normalmente, en una extrusora grande, el 100% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funde al salir del primer dispositivo de homogeneización.

La resina de polietileno (A), como mínimo, parcialmente fundida que sale del primer dispositivo de homogeneización se introduce, preferentemente, en el segundo dispositivo de homogeneización sin solidificación o granulación.

Es preferente introducir la resina de polietileno (C) también en el primer dispositivo de homogeneización. A continuación, las resinas de polietileno (A) y (C) pueden introducirse a través del mismo puerto de alimentación o a través de diferentes puertos de alimentación. Es preferente introducir la resina de polietileno (A) y la (C) a través del mismo puerto de alimentación.

Segunda etapa de homogeneización

En el procedimiento, según la presente invención, la segunda resina de polietileno (B) se homogeneiza fundiendo, como mínimo, parcialmente la segunda resina de polietileno (B) en un segundo dispositivo de homogeneización.

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

5 De este modo, la resina de polietileno (B) se puede alimentar al segundo dispositivo de homogeneización como gránulos o como polvo. Cuando se utilizan extrusoras grandes cerca de las instalaciones de producción de polímeros, generalmente es más conveniente alimentar la resina de polietileno (B) como polvo. Por otro lado, para extrusoras pequeñas o donde la extrusora esté ubicada lejos de las instalaciones de producción, puede ser más conveniente alimentar la resina de polietileno (B) como gránulos.

10 El segundo dispositivo de homogeneización tiene, como mínimo, dos zonas de alimentación, en el que la segunda zona de alimentación está situada aguas abajo de la primera zona de alimentación. La resina de polietileno (B) se introduce en la primera zona de alimentación. A continuación, la resina de polietileno (B) se funde aguas abajo de la primera zona de alimentación y pasa más allá de la segunda zona de alimentación en la que se introduce la masa fundida que comprende la resina de polietileno (A) en el segundo dispositivo de homogeneización.

15 Para una extrusora de doble husillo corrotante, preferentemente, la proporción $L1/D$, en la que $L1$ es la distancia entre el primer puerto de alimentación en la primera zona de alimentación y la hilera y D es el diámetro del segundo dispositivo de homogeneización, es de 20 a 35, más preferentemente, de 22 a 30. Además, preferentemente, la proporción $L2/D$, en la que $L2$ es la distancia entre el segundo puerto de alimentación en la segunda zona de alimentación y la hilera, es de 16 a 28 y, más preferentemente, de 18 a 26. Además, la distancia entre el primer puerto de alimentación y el segundo puerto de alimentación es tal que, preferentemente, la proporción $(L1-L2)/D$ es de 1 a 10 y, más preferentemente de 2 a 8, tal como de 2 a 6.

20 Para una extrusora/mezcladora de doble husillo contrarrotante, preferentemente, el segundo puerto de alimentación se ubica aguas abajo de la válvula o acelerador de fusión, en la que la presión de masa fundida es baja y corriente arriba de la segunda sección de mezcla de la unidad. La distancia desde el acelerador de fusión y el segundo puerto de alimentación aguas abajo está, preferentemente, entre 0 y 2 L/D y, más preferentemente, entre 0 y 1 L/D.

25 Se introduce en la primera zona de alimentación, como mínimo, parte de la resina de polietileno (B), más preferentemente el 100% en peso de la resina de polietileno (B). Preferentemente, se introduce en la segunda zona de alimentación, como mínimo, parte de la resina de polietileno (A), como mínimo, parcialmente fundida, más preferentemente el 100% en peso de la resina de polietileno (A), como mínimo, parcialmente fundida.

30 Pueden añadirse aditivos, tal como los que se han definido anteriormente, a una o a ambas zonas de alimentación.

35 En el segundo dispositivo de homogeneización, la segunda resina de polietileno (B) se funde, como mínimo, parcialmente antes de alcanzar la segunda zona de alimentación. Es preferente que, como mínimo, el 20% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 50% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 75% en peso y, de la manera más preferente, como mínimo, el 95% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funda antes de alcanzar la segunda zona de alimentación. En una realización preferente, el 100% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funde antes de alcanzar la segunda zona de alimentación.

40 Etapa de mezcla en el segundo dispositivo de homogeneización

45 Preferentemente, en la segunda zona de alimentación del segundo dispositivo de homogeneización, se introduce la primera resina de polietileno (A), como mínimo, parcialmente fundida en el segundo dispositivo de homogeneización y se combina con la segunda resina de polietileno (B), como mínimo, parcialmente fundida.

50 Preferentemente, aguas abajo de dicha segunda zona de alimentación, la primera resina de polietileno (A) y la segunda resina de polietileno (B) combinadas se mezclan para formar una composición de polietileno multimodal.

55 Los segundos dispositivos de homogeneización adecuados son mezcladoras o extrusoras. Especialmente adecuadas son las extrusoras de doble husillo, tales como, por ejemplo, las extrusoras de doble husillo ZSK de Coperion, las extrusoras de doble husillo CIMP y TEX de Japan Steel Works y Kobe LCM y las extrusoras de doble husillo KTX. Para cada tipo de extrusora, el diámetro se puede elegir en función de la velocidad de producción deseada utilizando los principios descritos anteriormente. El diámetro se indica generalmente en el nombre de la extrusora, tal como ZSK40 (extrusora de 40 mm), ZSK80 (extrusora de 80 mm) CIMP-90 (extrusora de 90 mm).

60 El punto de ajuste para la temperatura del cilindro en la extrusora es, preferentemente, de 150°C a 250°C, más preferentemente, de 170°C a 230°C y, de la manera más preferente, de 200°C a 220°C. Los ajustes de temperatura normalmente se seleccionan para que estén cerca de las temperaturas que se generarán en la extrusora en la masa fundida por fricción mediante la rotación del husillo. Para las extrusoras pequeñas y también para las extrusoras grandes durante la puesta en marcha, los cilindros se calientan típicamente, por ejemplo, mediante bandas eléctricas. Sin embargo, como es bien entendido por los expertos en la materia, las extrusoras grandes generalmente funcionan adiabáticamente y entonces las temperaturas del cilindro no se controlan.

La velocidad del husillo en la extrusora de doble husillo corrotante es, preferentemente, de 100 min^{-1} a 220 min^{-1} , más preferentemente, de 120 min^{-1} a 180 min^{-1} . Para el mezclador de doble husillo contrarrotante, la velocidad del husillo es normalmente mayor, preferentemente de 200 min^{-1} a 550 min^{-1} , más preferentemente de 260 min^{-1} a 500 min^{-1} . La velocidad del husillo a menudo está relacionada con la productividad en kg/hora de la extrusora, por ejemplo, para una extrusora grande de dos velocidades, la velocidad más elevada se elige cuando el objetivo es producir cerca de la capacidad nominal y la velocidad más baja se elige a menudo cuando se seleccionan condiciones más suaves y/o menores productividades. Con un variador de velocidad, las condiciones de extrusión son más fáciles de adaptar para la productividad particular y las condiciones de homogeneización requeridas.

De nuevo, la productividad se establece por el volumen de producción deseado. Para fines de escalado, la discusión dada para el primer dispositivo de homogeneización es válida también para el segundo dispositivo de homogeneización.

Preferentemente, la composición de polietileno que sale del segundo dispositivo de homogeneización se granula antes del almacenamiento.

Mezcla de la primera resina de polietileno (A) y la tercera resina de polietileno (C)

En una realización especialmente preferente del procedimiento según la presente invención, la resina de polietileno (A) se introduce en el primer dispositivo de homogeneización junto con la resina de polietileno (C).

De este modo, la primera resina de polietileno (A) se mezcla con una tercera resina de polietileno (C) para formar una mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) antes de introducir la primera resina de polietileno (A) en el primer dispositivo de homogeneización.

La proporción en peso de resina de polietileno (A) respecto a resina de polietileno (C) en la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) es de 45:55 a 80:20, más preferentemente de 47:53 a 75:25, de la manera más preferente, de 50:50 a 70:30.

En esta realización, se utiliza una mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) en la primera etapa de homogeneización, de modo que, para esta realización, la descripción de la primera etapa de homogeneización anterior dice "mezcla de resinas de polietileno (A) y (C)" en lugar de "primera resina de polietileno (A)".

En una realización del procedimiento de la presente invención, la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) se forma mediante la mezcla in situ de resinas de polietileno (A) y (C), preferentemente en dos etapas posteriores de un procedimiento de polimerización de múltiples etapas. En dicho procedimiento de múltiples etapas, la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) se forma polimerizando, respectivamente, copolimerizando, etileno en una cascada de reactores formada por, como mínimo, un primer reactor y un segundo reactor, de modo que, preferentemente, el primer reactor es un reactor de bucle y, más preferentemente, el segundo reactor es un reactor de fase gaseosa. De este modo, las resinas de polietileno (A) y (C) se polimerizan en etapas posteriores del reactor en las que la fracción polimerizada en el segundo reactor se polimeriza en presencia de la fracción polimerizada en el primer reactor.

Sin embargo, en la realización preferente del procedimiento de la presente invención, la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) se forma mediante la mezcla en fundido de las resinas de polietileno (A) y (C).

De este modo, las resinas de polietileno (A) y (C) pueden alimentarse al dispositivo de mezcla en estado fundido como gránulos o como polvo.

Para una extrusora de doble husillo corrotante, el puerto de alimentación del primer dispositivo de homogeneización se ubica, preferentemente, de modo que la L/D sea de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 18, en la que L es la distancia desde el puerto de alimentación hasta la hilera y D es el diámetro. Es posible que el primer dispositivo de homogeneización tenga un puerto de alimentación adicional aguas abajo del puerto de alimentación mencionado anteriormente. Entonces, es preferente que la distancia entre dicho puerto de alimentación adicional y la hilera sea tal que la proporción de dicha distancia al diámetro D del husillo no sea menor que 10. Sin embargo, es preferente alimentar todos los componentes al primer dispositivo de homogeneización a través de un puerto de alimentación. Para una extrusora/mezcladora de doble husillo contrarrotante, todos los componentes se alimentan, preferentemente, a través de un puerto de alimentación.

Pueden añadirse aditivos, tales como los que se han definido anteriormente, a una o a ambas zonas de alimentación.

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, el segundo dispositivo de homogeneización es la extrusora principal para mezclar la composición de polietileno multimodal. De este modo, dicho primer dispositivo de homogeneización es, preferentemente, una extrusora de alimentación lateral que tiene una salida que está conectada aguas abajo de la zona de alimentación de la extrusora principal.

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

5 **Resina de polietileno (A)**

La resina de polietileno (A) puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno, preferentemente un homopolímero de etileno, y se caracteriza por las siguientes propiedades:

10 *M_v*

La resina de polietileno (A) tiene un peso molecular promedio en viscosidad *M_v* de 700 kg/mol a 10.000 kg/mol, preferentemente de 700 kg/mol a 7.000 kg/mol, de la manera más preferente, de 700 kg/mol a 5.000 kg/mol, determinada según a la norma ASTM 4020-81.

15

Densidad

La resina de polietileno (A) tiene una densidad igual o mayor que 920,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, más preferentemente igual o mayor que 925,0 kg/m³ e igual o menor que 950,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 930,0 kg/m³ e igual o menor que 940,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

20

La resina de polietileno (A) puede comprender aditivos tales como los que se han definido anteriormente.

25 **Resina de polietileno (B)**

La resina de polietileno (B) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno unimodal o multimodal, tal como bimodal.

30

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

Preferentemente, la resina de polietileno (B) es un copolímero de etileno con, como mínimo, una unidad de comonomero de alfa-olefina. La unidad de comonomero de alfa-olefina se selecciona preferentemente de unidades de comonomero de alfa-olefina con 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. Las unidades de comonomero de alfa-olefina adecuadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De entre estas, 1-buteno y 1-hexeno son las más preferentes.

35

La resina de polietileno (B) puede comprender aditivos tales como los que se han definido anteriormente.

40 *M_w*

La resina de polietileno (B) tiene un peso molecular promedio en peso *M_w* de 50 kg/mol a menor que 500 kg/mol, preferentemente, de 70 kg/mol a 500 kg/mol, de la manera más preferente, de 100 kg/mol a 300 kg/mol, determinado por GPC.

45 *MFR₅*

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

50

Densidad

La resina de polietileno (B) tiene una densidad igual o mayor que 910,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, más preferentemente igual o mayor que 915,0 kg/m³ e igual o menor que 955,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 920,0 kg/m³ e igual o menor que 950,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

55

Polimerización

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

60

65

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

La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o por lotes, preferentemente la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

10 Los procedimientos conocidos de dos etapas son, por ejemplo, procedimientos en fase líquida-fase líquida, procedimientos en fase gaseosa-fase gaseosa y procedimientos en fase líquida-fase gaseosa. También se sabe que estos procedimientos de dos etapas pueden combinarse además con una o más etapas de polimerización adicionales seleccionadas entre los procedimientos de polimerización en fase gaseosa, en suspensión o en fase líquida.

15 Preferentemente, la resina de polietileno (B) se produce en un procedimiento de múltiples etapas, en el que los polímeros (componentes) de menor peso molecular y de mayor peso molecular se producen en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden. La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de etileno deseado. Catalizadores adecuados son, entre otros, catalizadores Ziegler-Natta basados en un metal de transición, tales como catalizadores de titanio, zirconio y/o vanadio o catalizadores de metaloceno o de metales de transición tardíos. Especialmente, son útiles los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores de metaloceno, dado que pueden producir polímeros dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares con una productividad elevada.

25 Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados contienen, preferentemente, un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio soportados sobre un soporte en forma de partículas.

Resina de polietileno (C)

30 La composición de polietileno multimodal puede comprender adicionalmente resina de polietileno (C). La resina de polietileno (C) se introduce, preferentemente, en la composición de polietileno multimodal mezclando la resina de polietileno (C) con la resina de polietileno (A) antes de fundir, como mínimo, parcialmente las resinas de polietileno (A) y (C) mezcladas, en el primer dispositivo de homogeneización.

35 La proporción en peso de la resina de polietileno (A) respecto a la resina de polietileno (C) en la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) es de 45:55 a 80:20, más preferentemente de 47:53 a 75:25, de la manera más preferente de 50:50 a 70:30. La resina de polietileno (C) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno unimodal o multimodal,

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

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

La resina de polietileno (C) puede comprender aditivos, tales como los que se han definido anteriormente.

50 **Mw**

La resina de polietileno (C) tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 50 kg/mol a menor que 700 kg/mol, preferentemente, de 70 kg/mol a 500 kg/mol, de la manera más preferente, de 100 kg/mol a 300 kg/mol, determinado por GPC.

55 **MFR₅**

Preferentemente, la resina de polietileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 a 5,0 g/10 min, más preferentemente, de 0,05 a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 a 3,0 g/10 min, determinado, según la norma ISO 1133.

Densidad

65 La resina de polietileno (C) tiene una densidad igual o mayor que 910,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 915,0 kg/m³ e igual o menor que 955,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 920,0 kg/m³ e igual o menor que 950,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Polimerización

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

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

20 La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o por lotes, preferentemente la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

Los procedimientos conocidos de dos etapas son, por ejemplo, procedimientos en fase líquida-fase líquida, procedimientos en fase gaseosa-fase gaseosa y procedimientos en fase líquida-fase gaseosa. También se sabe que estos procedimientos de dos etapas pueden combinarse además con una o más etapas de polimerización adicionales seleccionadas entre los procedimientos de polimerización en fase gaseosa, en suspensión o en fase líquida.

25 La resina de polietileno (C) se produce, preferentemente, en un procedimiento de múltiples etapas, en el que los polímeros (componentes) de menor peso molecular y de mayor peso molecular se producen en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden.

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

35 Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados contienen, preferentemente, un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio soportados sobre un soporte en forma de partículas.

40 La resina de polietileno (C) puede ser diferente de la resina de polietileno (B) en, como mínimo, una de las propiedades definidas anteriormente.

45 En una realización especialmente preferente, la resina de polietileno (C) es la misma que la resina de polietileno (B).

Composición de polietileno

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

Preferentemente, la resina base de la composición comprende las resinas de polietileno (A) y (B) y, opcionalmente resina de polietileno (C).

55 En una realización preferente, la resina base de la composición comprende las resinas de polietileno (A) y (B).

La composición puede comprender aditivos tales como los que se han definido anteriormente.

60 Preferentemente, la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de 0,5:95,5 a 50:50, más preferentemente, de 3:97 a 35:65, de la manera más preferente, de 8:92 a 30:70.

65 Preferentemente, en presencia de una tercera resina de polietileno (C) en la composición de polietileno, la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) respecto a la segunda resina de polietileno (B) y la tercera resina de polietileno (C) combinadas en la composición de polietileno es de 0,5:95,5 a 50:50, más preferentemente, de 3:97 a 35:65, más preferentemente de 8:92 a 30:70.

La cantidad de resina de polietileno (A) en la composición de polietileno es del 0,5 al 50% en peso, preferentemente, del 1 al 40% en peso, más preferentemente, del 3 a 35% en peso, aún más preferentemente, del 5 al 32% en peso y, de la manera más preferente, del 8 al 30% en peso de la composición total de polietileno.

5 La composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades:

MFR₅

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

MFR₂₁

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

Densidad

20 Preferentemente, la composición, según la presente invención, tiene una densidad igual o mayor que 910,0 kg/m³ e igual o menor que 970,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 912,0 kg/m³ e igual o menor que 969,0 kg/m³ y, de la manera más preferente igual o mayor que 915,0 kg/m³ e igual o menor que 968,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

25 La densidad de la composición está influenciada por la densidad de la resina base y puede ajustarse adicionalmente por la cantidad de carga, generalmente negro de humo, en la composición.

30 La densidad de la resina base está influenciada principalmente por la cantidad y el tipo de comonómero. Además de esto, tienen un papel importante la naturaleza del polímero originado principalmente a partir del catalizador utilizado, así como el índice de fluidez. Además de eso, se debe enfatizar que el comonómero no necesita ser un solo comonómero. Son posibles también mezclas de comonómeros.

35 La composición se caracteriza además por propiedades reológicas específicas.

Viscosidad compleja eta_{0,1}

40 Preferentemente, la composición, según la presente invención, tiene una viscosidad compleja determinada a una frecuencia de 0,1 kPa, eta_{0,1}, de 5.000 Pa·s a 100.000 Pa·s, más preferentemente, de 6.000 Pa·s a 85.000 Pa·s, aún más preferentemente, de 8.000 Pa·s a 70.000 Pa·s y, de la manera más preferente, de 10.000 Pa·s a 55.000 Pa·s. Para ciertas aplicaciones, tales como tubería HD, tubería MD o aplicaciones de moldeo por inyección, eta_{0,1} puede ser de 5.000 Pa·s a 400.000 Pa·s, preferentemente, de 6.000 Pa·s a 350.000 Pa·s, aún más preferentemente, de 8.000 Pa·s a 300.000 Pa·s y, de la manera más preferente, de 10.000 Pa·s a 250.000 Pa·s.

45 Las viscosidades determinadas a baja frecuencia o velocidad de cizalladura, tales como eta_{0,1}, son una medida del peso molecular de una composición de polietileno, ya que son directamente proporcionales al peso molecular promedio en peso Mw. De este modo, se pueden utilizar también como una medida para la degradación de la composición de polietileno comparando eta_{0,1} de la composición final después de mezclar la primera resina de polietileno (A) con la segunda resina de polietileno (B), eta_{0,1} (Composición) y eta_{0,1} de la segunda resina de polietileno (B) antes de la mezcla, eta_{0,1} (B).

50 Es preferente que la proporción de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,1 rad/s de la composición de polietileno multimodal, eta_{0,1} (Composición), respecto a la viscosidad compleja determinada a una frecuencia de 0,1 rad/s de la resina de polietileno (B), eta_{0,1} (B), esté en el intervalo de 0,8 a 5,0, más preferentemente, de 0,9 a 4,0 y, de la manera más preferente, de 1,0 a 3,5.

SHI_{0,1/100}

60 Preferentemente, la composición tiene un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 7 a 30, más preferentemente un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 8 a 27, aún más preferentemente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 9 a 24 y, de la manera más preferente, un índice de adelgazamiento por cizalladura SHI_{0,1/100} de 9,5 a 21.

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

Área de mancha blanca (AMB)

Preferentemente, la composición de polietileno, según la presente invención, tiene un área de mancha blanca de no más del 5,0%, más preferentemente, de no más del 4,0%, aún más preferentemente, de no más del 3,5% y, de la manera más preferente, de no más del 3,0%. El límite inferior del área de la mancha blanca es, generalmente, del 0,01%.

Calificación ISO

Preferentemente, la composición de polietileno, según la presente invención, tiene una calificación ISO de no más de 7,0, más preferentemente, no más de 6,0, aún más preferentemente, no más de 4,0, de la manera más preferente, no más de 3,5. El límite inferior de la calificación ISO suele ser de 0,1.

La prueba del área de la mancha blanca y la calificación ISO son medidas para la homogeneidad de una composición de polietileno. Cuando se mezclan composiciones de polietileno, por ejemplo, para la producción de tuberías, se producen las llamadas "manchas blancas" en el material compuesto. Estas manchas blancas habitualmente tienen un tamaño de menor que 10 a, aproximadamente, 50 micrómetros y comprenden aglomerados/partículas de polímero de alto peso molecular no pigmentados que no se han dispersado adecuadamente en la composición. Estas inhomogeneidades en las composiciones de polímeros pueden aumentar la rugosidad de la superficie de los artículos producidos a partir de las mismas y perjudicar sus propiedades de resistencia.

Se sabe que la homogeneidad de una composición polimérica multimodal puede mejorarse aplicando múltiples etapas de composición y/o condiciones de composición particulares a la resina procedente del reactor. Estas medidas, sin embargo, tienen la desventaja de que están asociadas con un aumento significativo en los costes de producción para la composición y, posiblemente, la degradación del polímero.

Aplicaciones

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

Revestimiento de tuberías de acero

Preferentemente, para el revestimiento de tuberías de acero, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 a 5,0 g/10 min, más preferentemente, de 0,1 a 2,5 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 a 1,0 g/10 min determinado, según la norma ISO 1133.

Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 935,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 936,5 kg/m³ e igual a o menor que 957,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 938,0 kg/m³ e igual o menor que 955,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Preferentemente, la composición tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 50 kg/mol a 300 kg/mol, más preferentemente, de 70 kg/mol a 250 kg/mol, determinado por GPC.

Películas de LLD

Preferentemente, para películas de LLD, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,5 a 5,0 g/10 min, más preferentemente, de 0,6 a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,8 a 3,0 g/10 min determinado, según la norma ISO 1133.

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

Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 910,0 kg/m³ e igual o menor que 930,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 912,5 kg/m³ e igual o menor que 927,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 915,0 kg/m³ e igual o menor que 925,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Preferentemente, la composición tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 100 kg/mol a 350 kg/mol, más preferentemente de 130 kg/mol a 300 kg/mol, determinado por GPC.

Película de MD

5 Para películas de MD, la composición, según la presente invención, tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 2,5 a 50 g/10 min, preferentemente de 3,5 a 40 g/10 min y, de la manera más preferente, de 5 a 30 g/10 min determinado, según la norma ISO 1133.

10 La composición tiene, preferentemente, una densidad igual o mayor que 925,0 kg/m³ e igual o menor que 945,0 kg/m³, más preferentemente igual o mayor que 927,5 kg/m³ e igual o menor que 943,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 930,0 kg/m³ e igual o menor que 940,0 kg/m³ determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Películas de HD

15 Preferentemente, para películas de HD, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 2,5 a 20 g/10 min, preferentemente de 3 a 15 g/10 min y, de la manera más preferente, de 4 a 10 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

20 Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 940,0 kg/m³ e igual o menor que 970,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 942,0 kg/m³ e igual o menor que 965,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 945,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Moldeo por inyección

25 Preferentemente, para el moldeo por inyección, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₂ (190°C, 2,16 kg) de 0,2 a 4,0 g/10 min, preferentemente, de 0,4 a 3,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 a 1,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

30 Preferentemente, la composición tiene un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 15 a 300 g/10 min, preferentemente, de 20 a 250 g/10 min y, de la manera más preferente, de 25 a 200 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

35 Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 935,0 kg/m³ e igual o menor que 955,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 936,5 kg/m³ e igual o menor que 952,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 938,0 kg/m³ e igual o menor que 950,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Tubería de HD

40 Preferentemente, para tuberías de HD, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 a 1,0 g/10 min, más preferentemente, de 0,08 a 0,7 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,1 a 0,4 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

45 Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 945,0 kg/m³ e igual o menor que 965,0 kg/m³, más preferentemente, igual o mayor que 946,5 kg/m³ e igual o menor que 964,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 948,0 kg/m³ e igual o menor que 963,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Tubería de MD

50 Preferentemente, para tubería de MD, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,05 a 1,0 g/10 min, más preferentemente de 0,08 a 0,7 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 a 0,6 g/10 min, determinado, según la norma ISO 1133.

55 Preferentemente, la composición tiene una densidad igual o mayor que 930,0 kg/m³ e igual o menor que 945,0 kg/m³, más preferentemente igual o mayor que 930,0 kg/m³ e igual o menor que 940,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

Revestimiento de cables

60 Preferentemente, para revestimiento de cables, la composición, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,1 a 3,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 2,5 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,3 a 3,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

65 La composición tiene preferentemente una densidad igual o mayor que 918,0 kg/m³ e igual o menor que 965,0

kg/m³, más preferentemente igual o mayor que 920,0 kg/m³ e igual o menor que 962,0 kg/m³ y, de la manera más preferente, igual o mayor que 930,0 kg/m³ e igual o menor que 960,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1:2004.

5 Ejemplos:

1. Procedimientos de determinación

a) Índice de fluidez

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

a) Densidad

20 La densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183-1:2004 Procedimiento A en una muestra moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se da en kg/m³.

b) Contenido de comonomero

25 Se utilizó la espectroscopia de resonancia nuclear-magnética cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

Se registraron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C {¹H} en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de giro mágico (MAS) de 13 mm optimizado para ¹³C a 150°C utilizando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Se empaquetaron, aproximadamente, 200 mg de material en un rotor MAS de circonia de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron girar a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa. Se utilizó
30 {[1], [2], [6]} la excitación estándar de un solo pulso utilizando el NOE transitorio a cortos retrasos de reciclaje de 3s {[1], [3]} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {[4], [5]}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Se eligió esta configuración debido a su alta sensibilidad hacia los bajos contenidos de comonomero.

Se procesaron, se integraron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C {¹H} y se determinaron las propiedades cuantitativas utilizando programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos se refieren internamente a la señal de metileno en masa (δ+) a 30,00 ppm {[9]}.

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

$$45 \quad H = I_{B4}^*$$

Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomeros, es decir, incorporación consecutiva de comonomeros, se observó que el contenido total de comonomero de 1-hexeno se calculó basándose únicamente en la cantidad de secuencias de 1-hexeno aisladas:

$$50 \quad H_{total} = H$$

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

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

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

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

65 El contenido total de comonomero de etileno se calculó sobre la base de las señales de metileno en masa y representando las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonomeros observados o grupos

terminales:

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

5 Se calculó a continuación la fracción molar total de 1-hexeno en el polímero como:

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

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

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

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

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

20 [1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207: 382.

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

25 [3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37: 813.

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

30 [5] Griffin, J. M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S. P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198

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

35 [7] Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

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

40 [9] J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

c) Parámetros reológicos

45 La caracterización de las masas fundidas de polímeros mediante mediciones dinámicas de cizalladura cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro de rotación con control de tensión ARES (TA Instruments), equipado con una geometría de placa paralela de 25 mm. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión utilizando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de cizalladura oscilatoria se realizaron a 230°C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0,0631 y 100 rad/s y estableciendo un espacio de 2,0 mm.

50 En un experimento de cizalladura dinámico, la probeta se somete a una deformación homogénea en una deformación a cortante o tensión cortante que varía de manera sinusoidal (modo de control de deformación y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la probeta se somete a una deformación sinusoidal que puede expresarse mediante

$$55 \quad \gamma(t) = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (1)$$

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

$$60 \quad \sigma(t) = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (2)$$

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

65 Los resultados de las pruebas dinámicas se expresan típicamente por medio de diversas funciones reológicas diferentes, es decir, el módulo de almacenamiento de cizalladura, G' , el módulo de pérdida de cizalladura, G'' , el

módulo de cizalladura complejo, G^* , la viscosidad de cizalladura compleja, η^* , la viscosidad de cizalladura dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalladura compleja, η'' y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, que se pueden expresar de la siguiente manera:

5
$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

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

10
$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

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

$$\eta' = \frac{\dot{\epsilon}}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (7)$$

15
$$\eta'' = \frac{\dot{\epsilon}}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (8)$$

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

20
$$\text{SHI (x/y)} = \eta^*_{\omega = x \text{ rad/s}} / \eta^*_{\omega = y \text{ rad/s}} \quad (9)$$

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

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

Por lo tanto, por ejemplo, η^*_{300} (η^*_{300}) se utiliza como abreviatura de la viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s y $\eta^*_{0,05}$ ($\eta^*_{0,05}$) se utiliza como abreviatura de la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s.

30 Los valores se determinan mediante un procedimiento de interpolación de un solo punto, según lo definido por el software Rheoplus. En la interpolación, se aplicó la opción de Rheoplus "Interpolar valores y a valores x a partir del parámetro" y el "tipo de interpolación logarítmica".

35 Referencias:

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

40 [2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E. L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, págs. 701-754, 1998.

45 d) Peso molecular

Los pesos moleculares promedio (M_z , M_w y M_n), la distribución de pesos moleculares (DPM) y su amplitud, descritos por el índice de polidispersidad, $\text{IPD} = M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) según la norma ISO 16014-4: 2003 y la norma ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:

55
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

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

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

Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , en el que A_i y M_i son el área de la sección del pico

cromatográfico y el peso molecular de la poliolefina (MW).

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

e) Área de mancha blanca (AMB) y calificación ISO

Se analiza una muestra de la composición (que incluye un pigmento para hacer visibles las inhomogeneidades, es decir, negro de humo añadido al ejemplo de referencia 1 en la cantidad que se indica a continuación) que se obtiene después de las etapas de mezcla descritas para los diferentes ejemplos de a continuación, obteniendo en primer lugar 6 secciones de microtomo de 6 partes diferentes de la muestra (grosor de aproximadamente 10 micrómetros, diámetro de 3 a 5 mm).

Se realizaron las secciones de microtomo con un grosor de, aproximadamente, 10 µm, a partir de 6 gránulos de la muestra respectiva perpendicular a la dirección de extrusión. Las secciones de microtomo se caracterizaron por microscopía óptica (microscopio ZEISS Axioimager) con una magnificación de 100 utilizando el procedimiento del área de punto blanco con el software SCANDIUM. En este procedimiento, se sumaron todas las áreas de partículas blancas detectadas en todas las secciones de cada muestra y se relacionaron con el área total de investigación (1,63 mm²). El área investigada de cada sección fue elegida al azar.

Las mismas imágenes utilizadas para AMB se evaluaron también para la siguiente calificación de la norma ISO 18553.

f) Peso molecular promedio en viscosidad del UHMWPE

Se determinó el peso molecular promedio en viscosidad del polietileno de peso molecular ultra alto, según la norma ASTM 4020-81.

2. Figuras

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

Figura 1: diseño de husillo Coperion ZSK 26 para la producción de la primera resina de polietileno (A) o la mezcla de las resinas de polietileno (A) y (C). La alimentación de materia prima en la flecha en la parte superior de la figura; salida del fundido a la derecha

Figura 2: diseño de husillo Coperion ZSK 40 para la producción de los polímeros de los ejemplos, según la presente invención. Los gránulos se alimentaron en la flecha izquierda, el fundido de la primera resina de polietileno (A) o la mezcla de las resinas de polietileno (A) y (C) del ZSK 26 se alimentaron en la flecha derecha; salida del fundido a la derecha

Figura 3: diseño del husillo Leistritz ZE 27 MAXX utilizado en el ejemplo comparativo 1. La mezcla de polímeros se alimentó en la flecha de la derecha y el fundido sale a la izquierda.

3. Ejemplos

a) Polimerización del ejemplo de referencia 1 (ER1)

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

Se retiró la suspensión del reactor de bucle de 50 dm³ y se transfirió continuamente a otro reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y que se hizo funcionar a una temperatura de 95°C y una presión de 60 bar. En el reactor se introdujeron propano diluyente adicional, etileno e hidrógeno. La concentración de etileno en la mezcla fluida fue del

3,4% molar, según el número total de moles en la mezcla fluida, la proporción molar de hidrógeno a etileno fue 650 mol/kmol. La velocidad de producción del polímero fue de 32 kg/h y el MFR_2 del homopolímero de etileno fue de 500 g/10 min.

- 5 Se retiró la suspensión del reactor de bucle utilizando ramas de sedimentación en un recipiente de destilación instantánea operado a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar, en el que se eliminaron del polímero el hidrógeno y la mayor parte de los hidrocarburos. El homopolímero de etileno se dirigió a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado operado a una temperatura de 85°C y una presión de 20 bar. Se introdujeron en el reactor etileno adicional, comonomero 1-buteno, hidrógeno y nitrógeno como gas inerte. La concentración de etileno fue del 11% molar, basándose en el número total de moles en la mezcla de gases. Se añadieron hidrógeno y 1-buteno para que el polímero bimodal tuviera una densidad de 943 kg/m³, un MFR_5 de 2 g/10 min y un peso molecular promedio en peso M_w de 129 kg/mol. La división entre el polímero producido en el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa fue de 50/50.
- 10
- 15 El polvo de polímero resultante se secó de los hidrocarburos y se mezcló con 3000 ppm de Irganox B225, 1000 ppm de estearato de calcio y 2,4% de negro de humo, basándose en la composición final. Una parte de la mezcla se extruyó a continuación en gránulos utilizando una extrusora de doble husillo CIM90P (fabricada por Japan Steel Works). La productividad fue de 200 kg/h y el aporte energético específico fue de 170 kWh/ton.
- 20 b) Producción de los ejemplos según la presente invención.

Ejemplo inventivo 1 (Ej1):

25 Se mezclaron un PE de peso molecular ultra alto (UHMWPE-GC002, suministrado por Jingchem Corporation, Beijing, China, y que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 1.650.000 g/mol, una densidad de 0,934 g/cm³, una densidad aparente de 0,42 g/cm³ y un contenido de materia volátil del 0,12% en peso con Irganox B225 y estearato de calcio, de modo que la mezcla en polvo contenía 0,3 partes por cien de B225 y 0,15 partes por cien de estearato de calcio. Esta mezcla de polvo se dosificó por separado en la tolva de una extrusora de doble husillo Coperion ZSK 26 (diámetro del husillo 25,3 mm; L/D 16) junto con gránulos de polímero bimodal dosificados por separado producidos, según el ejemplo de referencia 1 anterior, de modo que la mezcla final contenía el 50% en peso de la mezcla de UHMWPE-aditivos y el 50% en peso de los gránulos del ejemplo de referencia 1. Ambos componentes se extruyeron utilizando la extrusora de doble husillo Coperion ZSK 26 con un diseño de husillo, según la figura 1. La temperatura del cilindro ajustada durante la extrusión fue de 170°C y la velocidad del husillo fue de 500 min⁻¹. La productividad fue de 10 kg/h.

30

35

Los gránulos del ejemplo de referencia 1 se introdujeron en la tolva de una extrusora de doble husillo Coperion ZSK 40 con un diseño de husillo, según la figura 2. Se ajustó un programa de temperatura creciente de 200°C a 220°C, la productividad fue de 15 kg/h y se eligió una velocidad de husillo de 150 min⁻¹. El fundido de la extrusora ZSK 26 se introdujo en el puerto de fusión de ZSK 40. Al final de la extrusora, las corrientes fundidas mezcladas se hicieron pasar a través de una hilera plana, se enfriaron en un baño de agua y se cortaron en gránulos. Los gránulos se secaron y se recuperaron. A partir de los gránulos, se midió la dispersión (como el área de manchas blancas) y la viscosidad dinámica. La tabla 1 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

40

Ejemplo inventivo 2 (Ej2):

45 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 (Ej1) de la presente invención, excepto en que la temperatura del cilindro ajustada en la ZSK 26 fue de 200°C. La tabla 1 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

Ejemplo inventivo 3 (Ej3):

50 Se repitió el procedimiento del ejemplo inventivo 2 (Ej2), excepto en que la alimentación en la ZSK 26 contenía el 70% en peso de la mezcla de UHMWPE-aditivos y el 30% de los gránulos del ejemplo de referencia 1. La tabla 1 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

55

Ejemplo inventivo 4 (Ej4):

60 Se repitió el procedimiento del ejemplo inventivo 1 (Ej1) excepto en que la productividad fue de 40 kg/h en ZSK 40. La tabla 2 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

Ejemplo inventivo 5 (Ej5):

65 Se repitió el procedimiento del ejemplo inventivo 4 (Ej4), excepto en que la temperatura del cilindro ajustada en la ZSK 26 fue de 200°C. La tabla 2 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

Ejemplo inventivo 6 (Ej6):

Se repitió el procedimiento del ejemplo inventivo 5 (Ej5), excepto en que la alimentación en la ZSK 26 contenía el 70% en peso de la mezcla de UHMWPE-aditivos y el 30% de los gránulos del ejemplo de referencia 1 y en que la productividad en ZSK 40 era de 60 kg/h. La tabla 2 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

Ejemplo comparativo 1 (EC1):

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

Al final de la extrusora, el fundido se hizo pasar a través de una hilera plana, se enfrió en un baño de agua y se cortó en gránulos. Los gránulos se secaron y se recuperaron. A partir de los gránulos, se midió la dispersión (como el área de la mancha blanca) y la viscosidad dinámica. La tabla 1 muestra la AMB, calificación ISO, $\eta_{0,1}$, η_{100} , $SHI_{0,1/100}$, MFR_5 y densidad.

c) Resultados

Tabla 1:

Ejemplo	Ej1	Ej2	Ej3	ER1	EC1
Cantidad UHMW- PE [% en peso]	20	20	28	0	10
Calificación ISO	3,1	2,1	1,3	n.d.	4,4
AMB [%]	0,83	0,20	0,04	n.d.	5,28
$\eta_{0,1}$ [Pas]	43070	27450	14700	12450	16620
η_{100} [Pas]	2090	1800	1510	1060	1295
$SHI_{0,1/100}$	20,6	15,3	9,7	11,7	12,8
$\eta_{0,1}(Ej) / \eta_{0,1}(ER1)$	3,46	2,20	1,18	---	1,33
MFR_5 [g/10 min]	0,51	0,88	1,71	n.d.	1,32
Densidad [kg/m ³]	948	947	944	n.d.	945
n.d. no determinado					

30

Tabla 2:

Ejemplo	Ej4	Ej5	Ej6	ER1	EC1
Cantidad UHMW- PE [% en peso]	10	10	14	0	10
Calificación ISO	2,4	3,9	2,8	n.d.	4,4
AMB [%]	0,24	2,69	0,51	n.d.	5,28
$\eta_{0,1}$ [Pas]	12830	15580	13020	12450	16620
η_{100} [Pas]	1200	1330	1130	1060	1295
$SHI_{0,1/100}$	10,7	11,7	11,5	11,7	12,8
$\eta_{0,1}(Ej) / \eta_{0,1}(ER1)$	1,03	1,25	1,05	---	1,33
MFR_5 [g/10 min]	2,04	1,56	1,85	n.d.	1,32
Densidad [kg/m ³]	947	946	948	n.d.	945
n.d. no determinado					

REIVINDICACIONES

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

- 5 i) fundir, como mínimo, parcialmente una primera resina de polietileno (A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad M_v de igual o mayor que 700 kg/mol a igual o menor que 10.000 kg/mol y una densidad de igual o mayor que 920 kg/m^3 a igual o menor que 960 kg/m^3 en un primer dispositivo de homogeneización, de modo que, como mínimo, el 20% en peso de la primera resina de polietileno (A) se funda al salir del primer dispositivo de homogeneización,
- 10 ii) fundir, como mínimo, parcialmente una segunda resina de polietileno (B) que tiene un M_w de igual o mayor que 50 kg/mol a menor que 500 kg/mol , y una densidad de igual o mayor que 910 kg/m^3 a igual o menor que 960 kg/m^3 en un segundo dispositivo de homogeneización con, como mínimo, dos zonas de alimentación, la segunda zona de alimentación situada aguas abajo de la primera zona de alimentación, de modo que la segunda resina de polietileno (B) introducida en la primera zona de alimentación se funda, como mínimo, parcialmente antes de alcanzar la
- 15 segunda zona de alimentación del segundo dispositivo de homogeneización,
- iii) combinar la primera resina de polietileno (A), como mínimo, parcialmente fundida con la segunda resina de polietileno (B), como mínimo, parcialmente fundida en dicho segundo dispositivo de homogeneización,
- iv) mezclar la primera resina de polietileno (A) combinada y la segunda resina de polietileno (B) en dicho segundo dispositivo de homogeneización para formar una composición de polietileno multimodal,
- 20 en el que la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fluidez MFR_5 (190°C , 5 kg) de $0,01$ a $10,0 \text{ g/10 min}$ y una densidad de igual o mayor que 910 kg/m^3 a igual o menor que 970 kg/m^3 y la cantidad de la primera resina de polietileno (A) en la composición de polietileno multimodal es del 0,5 al 50% en peso de la composición de polietileno total.
- 25 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que antes de la etapa de fusión i) la primera resina de polietileno (A) se mezcla con una tercera resina de polietileno (C) y la mezcla de la primera resina de polietileno (A) y la tercera resina de polietileno (C) se alimenta al primer dispositivo de homogeneización.
- 30 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) respecto a la tercera resina de polietileno (C) en la mezcla de resinas de polietileno (A) y (C) es de 45:55 a 80:20.
4. Procedimiento, según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la primera resina de polietileno (A) se funde completamente antes de combinarla con la segunda resina de polietileno (B).
- 35 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho segundo dispositivo de homogeneización es la extrusora principal para mezclar la composición de polietileno multimodal.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que dicho primer dispositivo de homogeneización es una extrusora de alimentación lateral que tiene una salida que está conectada aguas abajo de la zona de fusión de la extrusora principal.
- 40 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso de la primera resina de polietileno (A) respecto a la segunda resina de polietileno (B) en la composición de polietileno es de $0,5:99,5$ a $50:50$.
- 45 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda resina de polietileno (B) es una resina de polietileno multimodal.

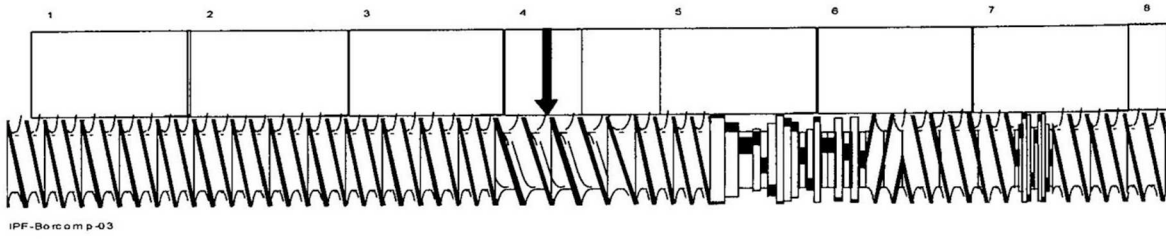


Fig. 1

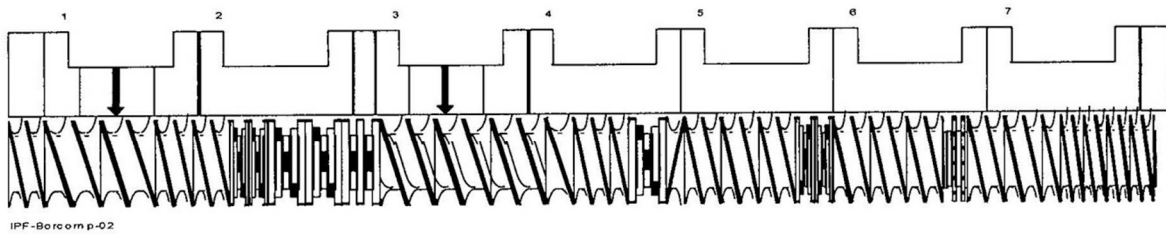


Fig. 2

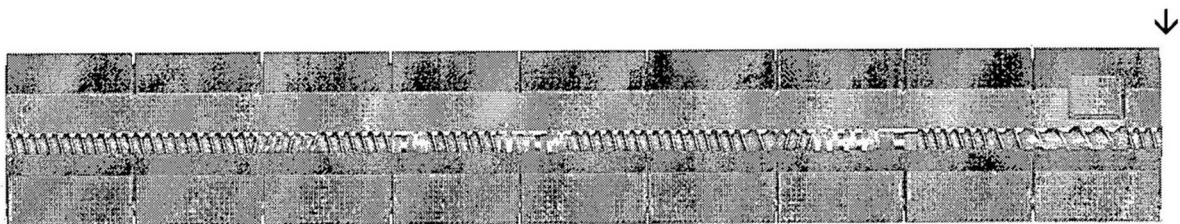


Fig. 3