

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 835**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02	(2006.01)
C08F 2/01	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08F 2/34	(2006.01)
C08L 23/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2014 PCT/US2014/018748**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14134193**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2014 E 14757036 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2961779**

54 Título: **Procesos de polietileno y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

27.02.2013 US 201361770049 P
07.05.2013 US 201361820382 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2019

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es:

MAVRIDIS, HARILAOS;
MEIER, GERHARDUS;
SCHUELLER, ULF;
DÖTSCH, DIANA;
MARCZINKE, BERND y
VITTORIAS, IAKOVOS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 729 835 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

Procesos de polietileno y composiciones de los mismos.

Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisoria de los Estados Unidos No. 61/770.049, presentada el 27 de febrero de 2013, y la Solicitud Provisoria de los Estados Unidos No. 61/820.382, presentada el 7 de mayo de 2013, cuyo contenido se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad.

Campo de la invención

10 La presente divulgación se dirige a procesos de polimerización de etileno y composiciones de polietileno, incluidas las que tienen una densidad de 0,950 g/cm³ o superior, que pueden usarse para fabricar artículos huecos moldeados por soplado de extrusión, incluidos, por ejemplo, artículos de paredes delgadas tales como botellas.

Antecedentes de la invención

15 La procesabilidad y propiedades mecánicas de los polímeros de polietileno se han obtenido mezclando materiales de polietileno catalizado por Cr con materiales catalizados por Ziegler-Natta, como se describe en la Patente de los Estados Unidos 4.536.550 y Solicitud de Patente Internacional WO 2005/097888. El mezclado mecánico no siempre produce una composición de polímeros ideal, lo cual ha conducido a métodos para producir polímeros simultáneamente, lo que puede permitir el mezclado de diferentes polímeros a nivel molecular. Sigue siendo un desafío continuo equilibrar las siguientes propiedades: procesabilidad, alta dilatación del extrudido con superficie de alta calidad, estabilidad dimensional, procesamiento por fusión a valores de velocidad de cizalla altos, inestabilidades de flujo y resistencia a la fractura por estrés ambiental (ESCR). El documento WO 2005/019280 divulga un proceso de múltiples etapas para la preparación de polímeros de etileno.

Compendio de la invención

En algunos aspectos, la presente divulgación proporciona procesos para preparar composiciones de polietileno tal como se describe en la reivindicación 1.

25 En algunas realizaciones, el etileno polimerizante fluye hacia arriba a través de una primera zona de polimerización; sale de dicha primera zona de polimerización e ingresa a una segunda zona de polimerización a través de la cual el polímero de etileno polimerizante fluye hacia abajo por la acción de la gravedad; sale de dicha segunda zona de polimerización y se reintroduce en la primera zona de polimerización, estableciendo así una circulación del polímero de etileno polimerizante entre la primera y la segunda zona de polimerización en al menos uno de dichos primer y segundo reactor en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el flujo hacia arriba a través de la primera zona de polimerización se encuentra en condiciones de rápida fluidización o de transporte. En algunas realizaciones, la primera zona de polimerización comprende una relación entre hidrógeno y etileno de 0,25 a 1,9. En algunas realizaciones, la relación entre hidrógeno y etileno es 0,47. En algunas realizaciones, la segunda zona de polimerización comprende una relación entre hidrógeno y etileno de 0,001 a 0,25. En algunas realizaciones, la relación entre hidrógeno y etileno es 0,057. En algunas realizaciones, la etapa (c) o etapa (d) contienen uno o más comonomeros. En algunas realizaciones, la etapa (c) y etapa (d) contienen uno o más comonomeros. En algunas realizaciones, el comonomero es un alqueno terminal ($c_{\leq 20}$). En algunas realizaciones, el comonomero es 1-hexeno. En algunas realizaciones, la segunda zona de polimerización comprende un porcentaje de comonomero de 0,05 a 0,2%. En algunas realizaciones, el porcentaje de comonomero es 0,09%. En algunas realizaciones, la segunda zona de polimerización comprende un porcentaje de comonomero de 0,2 a 1,2%. En algunas realizaciones, el porcentaje de comonomero es 0,5%. En algunas realizaciones, el proceso comprende además obtener un primer polietileno en el primer reactor en fase gaseosa en presencia de hidrógeno. En algunas realizaciones, el proceso comprende además obtener polietileno en el primer y el segundo reactor en fase gaseosa en presencia de hidrógeno. En algunas realizaciones, el hidrógeno en el segundo reactor en fase gaseosa es menor que el hidrógeno en el primer reactor en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el primer o el segundo reactor en fase gaseosa comprende además propano como el diluyente inerte. En algunas realizaciones, el primer y el segundo reactor en fase gaseosa comprenden además propano como el diluyente inerte. En algunas realizaciones, el primer reactor en fase gaseosa se calienta hasta una temperatura de 70°C a 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 80°C. En algunas realizaciones, el primer reactor en fase gaseosa se presuriza hasta una presión entre 2,5 megapascales ("MPa") y 3,5 MPa. En algunas realizaciones, la presión es de 2,9 MPa. En algunas realizaciones, el segundo reactor en fase gaseosa se calienta hasta una temperatura de 70°C a 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 84°C. En algunas realizaciones, el segundo reactor en fase gaseosa se presuriza hasta una presión de 2,0 MPa a 3,0 MPa. En algunas realizaciones, la presión es de 2,5 MPa. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio sobre un soporte de magnesio y un compuesto de organoaluminio. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se produce al poner en contacto el compuesto de titanio con cloruro de magnesio o un compuesto de magnesio precursor. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se calienta hasta una temperatura de 130°C a 150°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 135°C a 150°C. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se produce al poner en contacto el compuesto de titanio con cloruro de magnesio o

un compuesto de magnesio precursor en presencia de un medio inerte. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende además un compuesto donador de electrones externo. En algunas realizaciones, el compuesto donador de electrones externo es un alcohol. En algunas realizaciones, el compuesto donador de electrones externo es etanol. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta se prepolimeriza con propileno. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta se prepolimeriza con 1 gramo de polipropileno por gramo de componente catalizador sólido. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende una densidad en el rango de 0,950 g/cm³ a 0,970 g/cm³, alternativamente mayor que 0,950 g/cm³, una relación de MIF/MIP de 17 a 25, un índice de cristalización inducida por cizalla de 0,15 a 8 y un índice de ramificación de cadena larga menor que 0,70. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además una eta (0,02) de 30.000 a 65.000 Pascales por segundo ("Paxs"). En algunas realizaciones, el proceso produce una composición de polietileno que comprende:

(A) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con densidad igual o mayor que aproximadamente 0,960 g/cm³ e índice de flujo de fusión (MIE) a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos de 5 a 20 gramos por 10 minutos ("g/ 10 min"); y

(B) de 40 a 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de (A), el valor de MIE del copolímero de etileno en (B) es menor que 0,5 g/10 min;

en donde el primer polietileno y el segundo polietileno se producen en cualquier orden y en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, en donde al menos uno del primer o el segundo reactor en fase gaseosa comprende una primera y una segunda zona de polimerización, teniendo la primera zona de polimerización una primera presión de hidrógeno y la segunda zona de polimerización teniendo una segunda presión de hidrógeno, en donde la primera presión de hidrógeno y la segunda presión de hidrógeno son diferentes de manera que al menos una porción de la segunda cantidad de etileno se mueve a través de la primera y la segunda zona de polimerización y se evita que al menos una porción de una mezcla gaseosa de cada zona de polimerización ingrese total o parcialmente a la otra zona. En algunas realizaciones, en al menos uno de dichos primer y segundo reactor en fase gaseosa, un polímero de etileno polimerizante: fluye hacia arriba a través de una primera zona de polimerización; sale de dicha primera zona de polimerización e ingresa a una segunda zona de polimerización a través de la cual el polímero de etileno polimerizante fluye hacia abajo por la acción de la gravedad; sale de dicha segunda zona de polimerización y se reintroduce en la primera zona de polimerización, estableciendo así una circulación del polímero de etileno polimerizante entre la primera y la segunda zona de polimerización en al menos uno de dichos primer y segundo reactor en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el flujo hacia arriba a través de la primera zona de polimerización se encuentra en condiciones de rápida fluidización o de transporte. En algunas realizaciones, la etapa (a) o etapa (b) contienen uno o más comonomeros. En algunas realizaciones, la etapa (a) y etapa (b) contienen uno o más comonomeros. En algunas realizaciones, el comonomero es un alqueno terminal ($C_{\leq 20}$). En algunas realizaciones, el comonomero es 1-hexeno. En algunas realizaciones, el proceso comprende además obtener un primer polietileno en el primer reactor en fase gaseosa en presencia de hidrógeno. En algunas realizaciones, el proceso comprende además obtener polietileno en el primer y el segundo reactor en fase gaseosa en presencia de hidrógeno. En algunas realizaciones, el hidrógeno en el segundo reactor en fase gaseosa es menor que el hidrógeno en el primer reactor en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el primer o el segundo reactor en fase gaseosa comprende además propano como el diluyente inerte. En algunas realizaciones, el primer y el segundo reactor en fase gaseosa comprenden además propano como el diluyente inerte. En algunas realizaciones, el primer reactor en fase gaseosa se calienta hasta una temperatura de 70°C a 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 80°C. En algunas realizaciones, el primer reactor en fase gaseosa se presuriza hasta una presión entre 2,5 MPa y 3,5 MPa. En algunas realizaciones, la presión es de 2,9 MPa. En algunas realizaciones, el segundo reactor en fase gaseosa se calienta hasta una temperatura de 70°C a 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 84°C. En algunas realizaciones, el segundo reactor en fase gaseosa se presuriza hasta una presión de 2,0 MPa a 3,0 MPa. En algunas realizaciones, la presión es de 2,5 MPa. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio sobre un soporte de magnesio y un compuesto de organoaluminio. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se produce al poner en contacto el compuesto de titanio con cloruro de magnesio o un compuesto de magnesio precursor. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se calienta hasta una temperatura de 130°C a 150°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 135°C a 150°C. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se produce al poner en contacto el compuesto de titanio con cloruro de magnesio o un compuesto de magnesio precursor en presencia de un medio inerte. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende además un compuesto donador de electrones externo. En algunas realizaciones, el compuesto donador de electrones externo es etanol. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta se prepolimeriza con propileno. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se prepolimeriza con 1 gramo de polipropileno por gramo de componente catalizador sólido. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende una densidad de 0,950 g/cm³ a 0,970 g/cm³, alternativamente mayor que 0,950 g/cm³, una relación de MIF/MIP de 17 a 25, un índice de cristalización inducida por cizalla de 0,15 a 8 y un índice de ramificación de cadena larga menor que 0,70. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además una eta (0,02) de 30.000 a 65.000 Pa x s. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende:

ES 2 729 835 T3

(A) de 40 a 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o mayor que 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión (MIE) a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos de 5 a 20 g/10 min.; y

(B) de 40 a 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de (A).

5 En algunas realizaciones, el valor de MIE del copolímero de etileno en (B) es menor que 0,5 g/10 min.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de polietileno que comprende:

(A) una densidad que varía de 0,950 g/cm³ a 0,970 g/cm³ y alternativamente mayor que 0,950 g/cm³;

(B) una relación de MIF/MIP de 17 a 25;

(C) un índice de cristalización inducida por cizalla de 0,15 a 8; y

10 (D) un índice de ramificación de cadena larga menor que 0,70.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además:

(E) eta (0,02) de 30.000 a 65.000 Pascales por segundo ("Paxs") y alternativamente de 30.000 a 45.000 Paxs. En algunas realizaciones, la densidad es mayor que aproximadamente 0,952 g/cm³. En algunas realizaciones, la densidad es mayor que aproximadamente 0,953 g/cm³. En algunas realizaciones, la relación de MIF/MIP es de 19 a 23. En algunas realizaciones, el índice de SIC es de 0,15 a 2. En algunas realizaciones, el índice de SIC es de 0,2 a 2. En algunas realizaciones, el índice de ramificación de cadena larga es igual o menor que 0,69. En algunas realizaciones, el índice de ramificación de cadena larga es igual o menor que 0,65. En algunas realizaciones, la eta (0,02) es de 31.000 a 43.000 Paxs. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además uno o más copolímeros de etileno. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende un contenido de comonomero igual o menor que 1,2% en peso. En algunas realizaciones, la composición de polietileno se produce usando un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende poner en contacto un componente catalizador sólido y un compuesto de organoaluminio. En algunas realizaciones, el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende además la adición de un compuesto donador de electrones externo. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido comprende un compuesto de titanio soportado sobre cloruro de magnesio. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido comprende poner en contacto un compuesto de titanio con MgCl₂ o un compuesto de Mg precursor a una temperatura de 130°C a 150°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de 135°C a 150°C. En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se produce al poner en contacto el compuesto de titanio con MgCl₂ o un compuesto de Mg precursor en un medio inerte. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además al menos una característica seleccionada de:

(a) un M_w igual o menor que 320.000 gramos/mol ("g/mol");

(b) una relación M_w/M_n de 20 a 30;

(c) un MIP de 0,9 a 2,1 g/10 min, alternativamente de 1,2 a 2,1 g/10 min; y

35 (d) un MIF de 20 a 45 gramos/10 min, alternativamente de 26 a 34 g/10 min.

En algunas realizaciones, M_w es igual o menor que 300.000 g/mol. En algunas realizaciones, M_w es de 180.000 g/mol a 280.000 g/mol. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende:

(A) de 40 a 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o mayor que 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión (MIE) a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos de 5 a 20 g/10 min.; y

40 (B) de 40 a 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de (A).

En algunas realizaciones, el valor de MIE del copolímero de etileno en (B) es menor que aproximadamente 0,5 g/10 min.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un artículo fabricado que comprende la composición de polietileno de la presente divulgación. En algunas realizaciones, el artículo se produce mediante extrusión moldeada por soplado. En algunas realizaciones, los artículos son artículos huecos, alternativamente artículos de paredes delgadas y alternativamente botellas.

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 las figuras complementarias, donde:

5 La figura 1 es una realización ilustrativa de un diagrama de flujo de proceso simplificado de dos reactores en fase gaseosa conectados en serie adecuados para su uso de acuerdo con varias realizaciones de los procesos de polimerización de etileno divulgados en la presente para producir distintas realizaciones de las composiciones de polietileno divulgadas en la presente.

Debe entenderse que las distintas realizaciones no se limitan a las disposiciones y medios mostrados en los dibujos.

Descripción detallada de la realización

10 Las expresiones "composición de polietileno", "polietileno", "polímero de etileno" y expresiones relacionadas pretenden abarcar, como alternativas, tanto un solo polímero de etileno como una composición de polímero de etileno, en particular una composición de dos o más componentes de polímero de etileno. En algunas realizaciones, la composición de polietileno incluye dos o más componentes de polímero de etileno con diferentes pesos moleculares. En algunos aspectos, una composición que comprende dos o más componentes de polímero de etileno con diferentes pesos moleculares también puede describirse como un polímero "bimodal" o "multimodal" en la técnica relevante. En algunas realizaciones, la composición de polietileno de la presente divulgación comprende además uno o más copolímeros de etileno. Las relaciones de la presente divulgación son relaciones molares, a menos que se indique de otro modo a un experto en la técnica.

20 Cuando se usa en el contexto de un grupo químico: "hidrógeno" significa -H; "hidroxi" significa -OH; y "halo" significa uno o más elementos seleccionados independientemente a partir de los grupos que consisten en -F, -Cl, -Br e -I.

25 Para los grupos y clases a continuación, los siguientes superíndices en paréntesis definen adicionalmente el grupo/clase de la siguiente manera: "(C_n)" define el número exacto (n) de átomos de carbono en el grupo/clase. "(C_{≤n})" define el número máximo (n) de átomos de carbono que pueden estar en el grupo/clase, con el número mínimo tan pequeño como sea posible para el grupo en cuestión, por ejemplo, se comprende que el número mínimo de átomos de carbono en el grupo "alqueno(C_{≤8})" o la clase "alqueno(C_{≤8})" es dos. Por ejemplo, "alcoxi(C_{≤10})" designa aquellos grupos alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. (C_n-n') define tanto el número mínimo (n) como el máximo (n') de átomos de carbono en el grupo. De manera similar, "alquilo(C₂₋₁₀)" designa aquellos grupos alquilo que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.

30 El término "saturado" como se usa en la presente significa que el compuesto o grupo modificado de este modo no tiene enlaces dobles carbono-carbono ni triples carbono-carbono, excepto como se indica a continuación. En el caso de versiones sustituidas de grupos saturados, uno o más enlaces dobles de carbono oxígeno o un enlace doble de carbono nitrógeno puede estar presente. Y cuando dicho enlace está presente, entonces no se excluyen los enlaces dobles carbono-carbono que pueden ocurrir como parte de tautomerismo de ceto-enol o tautomerismo de imina/enamina.

35 El término "alifático" cuando se usa sin el modificador "sustituido" significa que el compuesto/grupo modificado de este modo es un compuesto o grupo hidrocarburo acíclico o cíclico pero no aromático. En compuestos/grupos alifáticos, los átomos de carbono pueden estar unidos juntos en cadenas rectas, cadenas ramificadas o anillos no aromáticos (alíclicos). Los compuestos/grupos alifáticos pueden ser saturados, es decir, estar unidos por enlaces únicos (alcanos/alquilo) o insaturados, con uno o más enlaces dobles (alquenos/alqueno) o con uno o más enlaces triples (alquinos/alquino).

40 El término "alquilo" cuando se usa sin el modificador "sustituido" se refiere a un grupo alifático saturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de unión, una estructura acíclica, cíclica, ciclo, lineal o ramificada y ningún átomo que no sea carbono e hidrógeno. Por lo tanto, tal como se usa en la presente cicloalquilo es un subconjunto de alquilo, con el átomo de carbono que forma el punto de unión también siendo un miembro de una o más estructuras de anillo no aromático en donde el grupo cicloalquilo no consiste en ningún átomo que no sea carbono e hidrógeno. Tal como se usa en la presente, el término no excluye la presencia de uno o más grupos alquilo (si la limitación del número de carbonos lo permite) unidos al anillo o sistema de anillos. Los grupos -CH₃ (Me), -CH₂CH₃ (Et), -CH₂CH₂CH₃ (*n*-Pr o propilo), -CH(CH₃)₂ (*i*-Pr, *i*Pr o isopropilo), -CH(CH₂)₂ (ciclopropilo), -CH₂CH₂CH₂CH₃ (*n*-Bu), -CH(CH₃)CH₂CH₃ (*sec*-butilo), -CH₂CH(CH₃)₂ (isobutilo), -C(CH₃)₃ (*terc*-butilo, *t*-butilo, *t*-Bu o *t*Bu) y -CH₂C(CH₃)₃ (*neo*-pentilo), ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclohexilmetilo son ejemplos no taxativos de grupos alquilo. Un "alcano" se refiere al compuesto H-R, en donde R es alquilo tal como se definió anteriormente. Cuando cualquiera de estos términos se usa con el modificador "sustituido", uno o más de los átomos de hidrógeno ha sido reemplazado independientemente por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -C(O)CH₃, -NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂. Los siguientes grupos son ejemplos no taxativos de grupos alquilo sustituidos: -CH₂OH, -CH₂Cl, -CF₃, -CH₂CN, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)OCH₃, -CH₂C(O)NH₂, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂OCH₃, -CH₂OC(O)CH₃, -CH₂NH₂, -CH₂N(CH₃)₂ y -CH₂CH₂Cl. El término "haloalquilo" es un subconjunto de alquilo sustituido, en el cual uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por un grupo halo y no hay presentes otros átomos además de carbono, hidrógeno y halógeno. El grupo, -

CH_2Cl es un ejemplo no taxativo de un haloalquilo. El término "fluoroalquilo" es un subconjunto de alquilo sustituido, en el cual uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por un grupo fluoro y no hay presentes otros átomos además de carbono, hidrógeno y flúor. Los grupos $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CF}_3$ y $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ son ejemplos no taxativos de grupos fluoroalquilo.

- 5 El término "alqueno" cuando se usa sin el modificador "sustituido" se refiere a un grupo alifático insaturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de unión, una estructura acíclica, cíclica, ciclo, lineal o ramificada, al menos un enlace doble carbono-carbono no aromático, ningún enlace triple carbono-carbono y ningún átomo que no sea carbono e hidrógeno. Ejemplos no taxativos de grupos alqueno incluyen: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (vinilo), $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (alilo), $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ y $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$. El término "alqueno diilo" cuando se usa sin el modificador "sustituido" se refiere a un grupo alifático insaturado divalente con dos átomos de carbono como puntos de unión, una estructura acíclica, cíclica, ciclo, lineal o ramificada, al menos un enlace doble carbono-carbono no aromático, ningún enlace triple carbono-carbono y ningún átomo que no sea carbono e hidrógeno. Los grupos, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ y



- 15 son ejemplos no limitantes de grupos alqueno diilo. Cabe destacar que si bien el grupo alqueno diilo es alifático, una vez conectado a ambos extremos, este grupo no está excluido de formar parte de una estructura aromática. Los términos "alqueno" u "olefina" son sinónimos y se refieren a un compuesto que tiene la fórmula H-R, en donde R es alqueno tal como se definió anteriormente. Un "alqueno terminal" se refiere a un alqueno que tiene solo un enlace doble carbono-carbono, en donde ese enlace forma un grupo vinilo en un extremo de la molécula. Cuando cualquiera de estos términos se usa con el modificador "sustituido" uno o más de los átomos de hidrógeno ha sido reemplazado independientemente por $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ o $-\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$. Los grupos, $-\text{CH}=\text{CHF}$, $-\text{CH}=\text{CHCl}$ y $-\text{CH}=\text{CHBr}$ son ejemplos no taxativos de grupos alqueno sustituidos.

- 25 En algunos aspectos de la presente divulgación, se usa una o más de las siguientes abreviaciones: g/cm^3 , gramos por centímetro cúbico; ESCR, resistencia a la fractura por estrés ambiental; MPa, megapascales; $^\circ\text{C}$, grados Celsius; g o gr, gramos; $\text{g}/10 \text{ min}$, gramos cada 10 minutos; Paks, Pascales por segundo; g/mol , gramos por mol; RPM, revoluciones por minuto; %p., por ciento en peso; ppm, partes por millón; h o hr, hora(s); m o min, minuto(s); m/s , metros por segundo; rad/s , radianes por segundo; kJ/m^2 , kilojulios por metro cuadrado; dL/g , decilitros por gramo; μL , microlitros; mm, milímetros; K/min , Kelvin por minuto; s o seg, segundos; mg, miligramos; ml o mL, mililitros; mg/L , miligramos por litro; kg/h , kilogramos por hora; g/h , gramos por hora; o nm, nanómetros.

- 30 En algunas realizaciones, el polímero de etileno o composición de polímero de etileno de la presente divulgación se define por las propiedades de polímero descritas en la presente. En algunas realizaciones, la adición de otros componentes, incluyendo aditivos normalmente empleados en la técnica, pueden modificar una o más de dichas propiedades de los polímeros y se incluyen específicamente polímeros que comprenden estos componentes adicionales. En algunas realizaciones, los métodos de polimerización de polietileno de la divulgación no requieren mezclado mecánico de dos componentes obtenidos al usar diferentes catalizadores de polimerización.

- 35 La relación MIF/MIP proporciona una medida reológica de la distribución de peso molecular. MIF y MIP son cada una mediciones estándar que son conocidas para los expertos en la técnica. Ambas mediciones se definen como el índice de flujo de fusión ($\text{g}/10 \text{ minutos}$) medido a $T = 190^\circ\text{C}$ con 21,6 kilogramos de carga o con 5,0 kilogramos de carga y pueden encontrarse en la norma ISO 1133.

- 40 Otra medida de la distribución de peso molecular se proporciona por la relación M_w/M_n , donde M_w es la masa molar promedio en peso y M_n es la masa molar promedio en número, ambas medidas mediante GPC (cromatografía por permeación de gel). Los métodos para determinar estas mediciones se definen en la sección de Ejemplos y se proporcionan por la norma ISO 16014-1, -2, -4, en la publicación de 2003. En algunas realizaciones, los valores preferidos de M_w/M_n para la composición de polietileno de la presente divulgación varían de 20 a 30.

- 45 En algunas realizaciones, una composición de polietileno de acuerdo con la presente divulgación comprende además una o más de las siguientes características adicionales:

- M_w igual o menor que 320.000 g/mol , más preferiblemente igual o menor que 300.000 g/mol , en particular de 280.000 a 180.000 g/mol ;
- 50 - M_z/M_w de más de 4, en particular de más de 4,25;
- MIP: de 0,9 a 2,1 $\text{g}/10 \text{ min}$, alternativamente de 1,2 a 1,9 $\text{g}/10 \text{ min}$;
- MIF: de 20 a 45 $\text{g}/10 \text{ min}$, alternativamente de 26 a 34 $\text{g}/10 \text{ min}$;

ES 2 729 835 T3

- MIE (índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos, de acuerdo con ISO 1133): de menos de 5 gramos/10 minutos, en particular de menos de 1 g/10 min;
 - Contenido de titanio de 0,5 a 4 partes por millón (o "ppm") en peso;
 - Contenido de magnesio de 5 a 15 ppm en peso;
- 5 - Contenido de comonómeros igual o menor que 1,2% en peso, en particular de 0,05 a 1,2% en peso, con respecto al peso total de la composición;
- OIT a 200°C (tiempo de inducción oxidativa de acuerdo con ASTM DE308) de más de 6 minutos, en particular de más de 10 minutos; y
 - CIT (índice de blancura de acuerdo con ASTM E308) de más de 80.
- 10 En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede comprender además un comonómero o comonómeros presentes en los copolímeros de etileno se seleccionan en general de olefinas que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en donde R es un alquilo ($\text{C}_{\leq 12}$) o alquilo ($\text{C}_{\leq 12}$) sustituido. Algunos ejemplos no taxativos de comonómeros incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. En algunas realizaciones, el comonómero es 1-hexeno.
- 15 La densidad de una composición de polietileno puede usarse para determinar los posibles usos del polímero. En algunas realizaciones, la densidad para las composiciones de polietileno de acuerdo con la presente divulgación es:
- de 0,950 a 0,970 g/cm³, o de aproximadamente 0,950 a aproximadamente 0,960 g/cm³, o de aproximadamente 0,950 a aproximadamente 0,959 g/cm³;
 - de aproximadamente 0,952 a aproximadamente 0,970 g/cm³, o de aproximadamente 0,952 a aproximadamente 0,960 g/cm³, o de aproximadamente 0,950 a aproximadamente 0,959 g/cm³;
 - de aproximadamente 0,953 a aproximadamente 0,970 g/cm³, o de aproximadamente 0,950 a aproximadamente 0,960 g/cm³, o de aproximadamente 0,953 a aproximadamente 0,959 g/cm³.
- 25 En algunos aspectos, el índice de ramificación de cadena larga de la presente divulgación puede afectar los usos del polímero. El índice de ramificación de cadena larga se define como la relación del radio de giro cuadrático medio R_g , medido mediante GPC-MALLS, con respecto al radio de giro cuadrático medio para un PE lineal que tiene el mismo peso molecular o como se definió en los Ejemplos. En algunas realizaciones, los rangos de LCBI para la composición de polietileno de la presente divulgación son de menos de aproximadamente 0,70 a aproximadamente 0,50. En algunas realizaciones, el rango de LCBI es de aproximadamente 0,69 a aproximadamente 0,50. En algunas realizaciones, el rango de LCBI es de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,50.
- 30 En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende dos homopolímeros o copolímeros de polietileno o un homopolímero y copolímero. En algunas realizaciones, un componente de polietileno comprende entre aproximadamente 1 y aproximadamente 99% en peso del peso total y el otro componente de polietileno comprende el porcentaje restante del peso total. En una realización preferida, la composición de la presente comprende:
- 35 (A) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o mayor que aproximadamente 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos, de acuerdo con ISO 1133, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 g/10 min.;
- (B) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de A), preferiblemente menor que aproximadamente 0,5 g/10 min.
- 40 En algunas realizaciones, (A) comprende un homopolímero. Las cantidades porcentuales anteriores se proporcionan con respecto al peso total de (A) + (B) siempre que el peso total no sea mayor que el 100 por ciento. La cantidad de comonómero en (B) es preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, con respecto al peso total de (B).
- 45 En algunos aspectos, la composición de polietileno de la presente se usa en la preparación de artículos huecos moldeados por soplado de extrusión. En algunas realizaciones, la composición de polietileno se usa para producir artículos moldeados por soplado pequeños. Algunos ejemplos no taxativos de artículos moldeados por soplado pequeños incluyen botellas, tubos, sellos, barandillas, estuches y recipientes. En algunas realizaciones, las composiciones de polietileno requieren menos de 100 ppm a cero de oxígeno durante la granulación. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, una concentración baja de oxígeno durante la granulación mejora el color de la resina, fabricando variabilidad y reduciendo la propensión de los geles a formarse en la resina expandiendo así las posibles aplicaciones de la composición. Un experto en la técnica conocerá los usos adicionales de una composición de
- 50 polietileno de la presente divulgación y en base a las propiedades exactas de la composición de polietileno producida. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende una o más de las siguientes propiedades deseables:

- Relación de dilatación del extrudido igual o mayor que 160%; en particular de 160 a 185%, preferiblemente de 162 a 170%;

- Impacto de tensión de muesca (T = -30°C) de 80 kilojulios por metro cuadrado ("kJ/m²") o mayor;

- Resistencia al impacto (Charpy) aCN (T = -30°C) de 4 o mayor;

5 - Resistencia a la rotura por tensión ambiental medida mediante FNCT 4 MPa/80°C > 2 horas;

En algunas realizaciones, la composición de polietileno de la presente divulgación puede procesarse por fusión a valores de velocidad de cizalla altos, aun sin experimentar oscilaciones de presión e inestabilidades de flujo haciéndola útil para la preparación de artículos huecos moldeados por soplado de extrusión.

10 La composición de polietileno descrita en la presente divulgación puede prepararse usando varios tipos de procesos de polimerización incluyendo, a modo no taxativo, polimerización en fase gaseosa, en fase de solución, en múltiples fases o en suspensión. Adicionalmente, la composición de polietileno puede prepararse usando cualquier catalizador conocido para mejorar la producción de poliolefinas incluyendo, a modo no taxativo, catalizador Ziegler-Natta, un metaloceno o un catalizador en base a cromo. En algunas realizaciones preferidas, la composición de polietileno de la presente divulgación puede prepararse por un proceso de polimerización en fase gaseosa en presencia de un
15 catalizador Ziegler-Natta.

Un 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 preferiblemente se apoya en MgCl₂. En algunas
20 realizaciones, el catalizador comprende 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 catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCl₂. En algunas realizaciones, los compuestos organometálicos contienen Al, B y/o Li. En algunas realizaciones, los compuestos organometálicos son compuestos de organoaluminio. En algunas realizaciones, estos compuestos de organoaluminio incluyen aluminoxanos o trialkilaluminio.

25 En ciertas realizaciones, las composiciones de polietileno de acuerdo con la presente divulgación se pueden obtener al usar un catalizador de polimerización Ziegler-Natta. En algunas realizaciones, el catalizador Ziegler-Natta está soportado sobre MgCl₂. En algunas realizaciones, el catalizador Ziegler-Natta es el producto de reacción de:

(a) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCl₂;

(b) un compuesto de organoaluminio; y opcionalmente

30 (c) un compuesto donador de electrones externo ED_{ext}.

En ciertas realizaciones, el compuesto de titanio usado en el catalizador de polimerización Ziegler-Natta es una sal de titanio (IV). En algunas realizaciones, los compuestos de titanio son los tetrahaluros o los compuestos de fórmula TiX_n(OR¹)_{4-n}, donde 0 ≤ n ≤ 3, X es halo y R¹ es un grupo alquilo (C_{≤10}). En algunas realizaciones, los compuestos de titanio son tetracloruro de titanio o tetraalcóxido de titanio.

35 En el componente catalizador sólido se puede usar una variedad de diferentes soportes sólidos incluyendo sales de magnesio, sílice, alúmina, óxido de titanio u otro material inerte poroso con un área superficial alta. En algunas realizaciones, MgCl₂ es el soporte básico. En algunas realizaciones, el MgCl₂ contiene una cantidad menor de portadores adicionales, siempre que el MgCl₂ comprenda más del 50% del soporte sólido. Se contempla el uso de MgCl₂ o MgCl₂ obtenido de los compuestos precursores de Mg que pueden transformarse en MgCl₂ por la reacción
40 con compuestos de halogenación. En algunas realizaciones, el MgCl₂ en forma activa, tal como se describe en las Patentes de los Estados Unidos 4.298.718 y 4.495.338, que se incorporan a la presente a modo de referencia, se usa como un soporte para una catálisis de Ziegler-Natta. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte y co-soporte se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en la referencia de tarjeta ASTM del espectro del haluro no
45 activo disminuye su intensidad y se ensancha. En algunas realizaciones, la intensidad disminuida y más ancha de la línea de difracción más intensa resulta en que la línea sea reemplazada por un pico de halo cuya máxima intensidad se desplaza hacia ángulos inferiores con respecto a la línea más intensa.

En algunas realizaciones, las composiciones de polietileno de acuerdo con la presente divulgación se preparan usando catalizadores en donde el componente catalizador sólido se obtiene al poner en contacto el compuesto de
50 titanio con MgCl₂ o un compuesto de Mg precursor a una temperatura de 130 a 150°C. En algunas realizaciones, la preparación comprende poner en contacto el compuesto de titanio con el MgCl₂ o compuesto de Mg precursor en un ambiente inerte. En algunas realizaciones, la temperatura es preferiblemente de 135 a 150°C. El contacto con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo una, dos, tres, cuatro o más veces. En algunas realizaciones, el contacto con el compuesto de titanio se lleva a cabo por un período de tiempo total de 1 hora a 4 horas. La preparación del

catalizador sólido puede comprender elevar la temperatura durante un período de tiempo de 30 minutos a 2 horas y luego mantener la reacción a esa temperatura durante un período de tiempo de 30 minutos a 2 horas.

En algunas realizaciones, poner en contacto el $MgCl_2$ o el compuesto de Mg precursor con el titanio se lleva a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones. Ejemplos no taxativos de compuestos donadores de electrones incluyen compuestos que contienen un par solitario de electrones o un dipolo negativo neto sobre la superficie de la molécula. En algunas realizaciones, el compuesto donador de electrones utilizado para preparar dichos catalizadores Ziegler-Natta se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y sus mezclas.

En algunas realizaciones, un precursor de $MgCl_2$ puede utilizarse como compuesto de Mg de partida. En algunas realizaciones, el compuesto de Mg es de la fórmula MgR'_2 donde R' es alquilo($C_{\leq 20}$), alquilo($C_{\leq 20}$) sustituido, OR, OCOR o cloro, donde R es alquilo($C_{\leq 20}$), alquilo($C_{\leq 20}$) sustituido, siempre que R' no sean ambos cloro. Más aun, los aductos de Lewis entre $MgCl_2$ y bases de Lewis adecuadas también pueden usarse como compuestos precursores de Mg. Una clase particular y preferida está constituida por los aductos de $MgCl_2$ ($R''OH$)_m en los cuales R'' es alquilo($C_{\leq 20}$) o alquilo($C_{\leq 20}$) sustituido y m es de 0,1 a 6. En algunas realizaciones, m es 0,5 a 3. En algunas realizaciones, m es 0,5 a 2. Los aductos de este tipo pueden obtenerse generalmente mediante la mezcla de alcohol y $MgCl_2$ en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se aplaca rápidamente provocando la solidificación del aducto en partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan por ejemplo en la Patente de los Estados Unidos 4.469.648; Patente de los Estados Unidos 4.399.054 y Solicitud de Patente Internacional WO 98/44009, que se incorporan a la presente a modo de referencia. Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos No. 5.100.849 y 4.829.034, que se incorporan ambas a la presente a modo de referencia.

En algunas realizaciones, los aductos $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$ en los cuales m es de 0,15 a 1,7 se obtienen al someter los aductos con un contenido de alcohol superior a un proceso de desalcoholización térmica. El proceso de desalcoholización puede llevarse 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. Este proceso se describe, por ejemplo, en la Patente europea EP 395083, que se incorpora a la presente. En algunas realizaciones, la desalcoholización también puede llevarse a cabo químicamente al poner al aducto en contacto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos de alcohol.

En algunas realizaciones, estos aductos desalcoholizados también se caracterizan por una porosidad (medida por método de mercurio) con radios de poro de hasta 0,1 μm y volúmenes de poro que varían de 0,15 a 2,5 cm^3/g . En algunas realizaciones, los volúmenes de poro varían de 0,25 a 1,5 cm^3/g .

El sólido puede recuperarse 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 disolventes. En algunas realizaciones, el residuo sólido se lava con líquidos de hidrocarburo inertes. En otras realizaciones, el residuo sólido se lava usando más disolventes polares (que tienen por ejemplo una constante dieléctrica superior) incluyendo hidrocarburos halogenados.

En algunas realizaciones, el componente catalizador sólido se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción, de acuerdo con métodos conocidos, con un componente organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos. En algunas realizaciones, el compuesto organometálico es un organoaluminio. En algunas realizaciones, el organoaluminio es $Al(Y_{-1})_3$ donde Y_{-1} es un alquilo($C_{\leq 20}$), un hidruro o un haluro. En algunas realizaciones, el organoaluminio es un compuesto de trialkilaluminio. Algunos ejemplos no taxativos de compuestos de trialkilaluminio incluyen trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También se prevé el uso de haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$ en mezcla con dichos compuestos de trialkilaluminio.

En algunas realizaciones, el catalizador puede prepolimerizarse de acuerdo con técnicas conocidas mediante la producción de cantidades reducidas de poliolefina antes de la polimerización requerida para producir la presente divulgación. En algunas realizaciones, la poliolefina es polipropileno o polietileno. La cantidad de prepolímero producido puede ser de 0,5 gramos por gramo de componente a) a 500 gramos por gramo de componente a). En algunas realizaciones, la cantidad de prepolímero producida es 1 gramo por gramo de catalizador sólido.

En algunos aspectos de la presente divulgación, composiciones de polietileno de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse usando un catalizador de polietileno descrito anteriormente en un proceso que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar al menos una primera cantidad de etileno a un primer reactor en fase gaseosa;

(b) proporcionar al menos una primera cantidad de catalizador Ziegler-Natta al primer reactor en fase gaseosa para producir al menos una primera cantidad de polímero de polietileno dentro del primer reactor en fase gaseosa;

(c) transferir al menos una porción de la primera cantidad de polímero de polietileno y al menos una porción de la primera cantidad de catalizador Ziegler-Natta a un segundo reactor en fase gaseosa.

(d) proporcionar al menos una segunda cantidad de etileno en presencia de una primera cantidad de hidrógeno al segundo reactor en fase gaseosa para obtener un segundo polímero de polietileno para producir una composición de polietileno que comprende el primer polímero de polietileno y el segundo polímero de polietileno;

en donde al menos uno del primer y el segundo reactor en fase gaseosa comprende una primera y una segunda zona de polimerización, teniendo la primera zona de polimerización una primera presión de hidrógeno y teniendo la segunda zona de polimerización una segunda presión de hidrógeno, en donde la primera presión de hidrógeno y la segunda presión de hidrógeno son diferentes de manera que al menos una porción de la segunda cantidad de etileno se mueve a través de la primera y la segunda zona de polimerización y al menos se evita que una porción de una mezcla de gas de cada zona de polimerización ingrese total o parcialmente a la otra zona. En algunas realizaciones, en al menos uno del primer y el segundo reactor en fase gaseosa, las partículas poliméricas en expansión fluyen hacia arriba a través de la primera zona de polimerización (también denominada un "tubo de subida" en la presente) en condiciones de rápida fluidización o transporte, abandonan el tubo de subida e ingresan a la segunda zona de polimerización (también denominada "tubo de bajada" en la presente) 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 algunas realizaciones, la polimerización de etileno en la etapa (a) o etapa (d) comprende además un comonomero. En algunas realizaciones, la polimerización de etileno en la etapa (a) comprende además hidrógeno.

En la primera zona de polimerización (tubo de subida), las condiciones de rápida fluidización se establecen mediante el suministro de una mezcla gaseosa que comprende una o más olefinas (etileno y comonomeros) a una velocidad mayor que la velocidad de transporte de las partículas poliméricas. La velocidad de dicha mezcla gaseosa está comprendida preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 15 metros por segundo m/s, más preferiblemente entre 0,8 y 5 m/s. Las expresiones "velocidad de transporte" y "condiciones de rápida fluidización" son bien conocidas en la técnica. Para una definición alternativa de estos términos, ver, por ejemplo, D. Geldart, 1986, que se incorpora a la presente a modo de referencia.

En algunos aspectos de la presente divulgación, se introduce una restricción entre la primera zona de polimerización (tubo de subida) y la segunda zona de polimerización (tubo de bajada). En algunas realizaciones, la restricción da lugar a condiciones de rendimiento individuales en cada una de las zonas de polimerización. En algunas realizaciones, las condiciones de rendimiento individuales comprenden cambiar el hidrógeno o concentración de comonomero en la zona de polimerización. En algunas realizaciones, la restricción comprende una barrera. En algunas realizaciones, la barrera es una barrera líquida o gaseosa. En algunas realizaciones, la barrera evita que la mezcla gaseosa que viene del tubo de subida ingrese total o parcialmente al tubo de bajada. En algunas realizaciones, la condición necesaria para crear una barrera puede lograrse al introducir en la parte superior del tubo de bajada una mezcla gaseosa y/o líquida que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo de subida. En algunas realizaciones, esta mezcla de gas/líquido a ser introducida a la parte superior del tubo de bajada reemplaza total o parcialmente la mezcla gaseosa arrastrada con las partículas de polímero que ingresan al tubo de bajada. Más aun, en algunas realizaciones, la tasa de flujo de la mezcla gaseosa o líquida puede regularse para que un flujo de gas logre una contracorriente al flujo de partículas de polímero en la parte superior del tubo de bajada.

En algunos aspectos de la presente divulgación, la barrera en la segunda zona de polimerización es una barrera gaseosa. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, el flujo contracorriente de gas que actúa como barrera para la mezcla gaseosa que ingresa del tubo de subida queda atrapado entre las partículas de polímero debido a que el flujo establecido de gas hacia arriba tiene el efecto de evitar que la mezcla gaseosa ingrese en el tubo de subida. En algunas realizaciones, la mezcla de diferente composición a ser introducida a la parte superior del tubo de bajada puede estar en una forma total o parcialmente licuada. La mezcla gaseosa licuada también puede esparcirse en el tubo de bajada de manera que la evaporación del líquido en la zona de polimerización proporcione el flujo de gas requerido.

En algunos aspectos de la presente divulgación, la barrera en la segunda zona de polimerización es una barrera líquida. En algunas realizaciones, la barrera comprende introducir una solución líquida comprendida en el tubo de bajada. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, la solución líquida separa la mezcla gaseosa del tubo de subida del polietileno de manera que la concentración de hidrógeno y comonomero en el tubo de bajada se acerca a la de la solución líquida. En algunas realizaciones, la barrera líquida proviene de la corriente reciclada de moléculas gaseosas sin reaccionar del tubo de subida.

En un aspecto, en la segunda zona de polimerización (tubo de bajada), las partículas poliméricas fluyen por la acción de la gravedad en una forma más densa, de forma tal que se alcanzan valores de densidad altos del sólido (masa de polímero por volumen de reactor). En algunas realizaciones, estos valores de densidad pueden acercarse a la densidad en masa del polímero. El solicitante de la presente cree que 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. En algunas realizaciones, el proceso

produce de la etapa (a) un polímero de etileno con un peso molecular menor que el copolímero de etileno obtenido de la etapa (d).

5 En un aspecto de la presente divulgación, la polimerización de etileno para producir un polímero de etileno de peso molecular relativamente bajo (etapa a) se realiza corriente arriba de la copolimerización de etileno con un comonomero para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto (etapa e). En algunas realizaciones, la etapa (a) es una mezcla gaseosa que comprende etileno, hidrógeno y un gas inerte que se introducen a un primer reactor en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el reactor en fase gaseosa es un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. En algunas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador Ziegler-Natta descrito anteriormente. En algunas realizaciones, no se introduce ningún comonomero al primer reactor en fase gaseosa y se obtiene un homopolímero de etileno altamente cristalino en la etapa (a). En otras realizaciones, se introduce una cantidad mínima de comonomero en el primer reactor en fase gaseosa siempre que el grado de copolimerización en la etapa (a) se limite de forma tal que la densidad del polímero de etileno obtenido en la etapa (a) no sea menor que 0,960 g/cm³.

15 En algunas realizaciones, el uso y la cantidad usada de hidrógeno dependen del catalizador específico usado. En algunas realizaciones, la cantidad de hidrógeno usada es adecuada para obtener en la etapa (a) un polímero de etileno con un índice de flujo de fusión MIE de 5 - 20 g/10 min. Para obtener el intervalo de MIE anterior en la etapa (a), la relación molar de hidrógeno/etileno usada puede ser de 0,5:1 a 3:1 y la cantidad de monómero de etileno es de 2 a 15% en volumen, en base al volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. En algunas realizaciones, la cantidad de monómero de etileno es de aproximadamente 5 a 10% en volumen. La porción restante de mezcla de alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonomeros, si los hubiera. En algunas realizaciones, los gases inertes son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización. En algunas realizaciones, puede usarse cualquier gas inerte. En algunas realizaciones, el gas inerte se selecciona de nitrógeno o hidrocarburos saturados. En algunas realizaciones, el gas inerte es propano.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización en la etapa (a) comprenden una temperatura de funcionamiento de 50 a 120°C. En algunas realizaciones, la temperatura de funcionamiento es de 65 a 100°C. En algunas realizaciones, la presión de funcionamiento del reactor de polimerización en la etapa (a) es de 0,5 a 10 MPa. En algunas realizaciones, la presión de funcionamiento es de 2,0 a 3,5 MPa. En algunas realizaciones, la temperatura de funcionamiento es 80°C y la presión de funcionamiento es 2,9 MPa.

30 En algunas realizaciones, el polímero de etileno obtenido en la etapa (a) representa de 40 a 60% en peso del polímero de etileno total producido en el proceso global, es decir, en el primer y en el segundo reactor conectados en serie.

35 En algunas realizaciones, el polímero de etileno proveniente de la etapa (a) y el gas arrastrado se someten a una etapa de separación de sólido/gas lo que evita que la mezcla gaseosa proveniente del primer reactor de polimerización ingrese en el reactor de la etapa (d) (segundo reactor de polimerización en fase gaseosa). En algunas realizaciones, la 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 (d). En algunas realizaciones, 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, en donde la concentración de sólido es particularmente baja, de forma tal que las condiciones de flujo no se ven afectadas negativamente.

45 En algunas realizaciones, la temperatura de funcionamiento en la etapa (d) es de 65 a 95°C y la presión es de 1,5 a 4,0 MPa. En algunas realizaciones, en el segundo reactor en fase gaseosa el etileno se copolimeriza con uno o más comonomeros. Más aun, en algunas realizaciones, el reactor de la etapa (d) se opera de manera tal que se establecen diferentes condiciones de concentración de monómeros e hidrógeno dentro del tubo de subida y el tubo de bajada.

50 En algunos aspectos de la presente divulgación, puede evitarse que la mezcla gaseosa que contiene las partículas poliméricas y proveniente del tubo de subida en la etapa (d) ingrese total o parcialmente al tubo de bajada, de forma tal de obtener dos zonas de composición de gas diferentes. En algunas realizaciones, se logran dos zonas de composición de gas diferentes al introducir una mezcla gaseosa y/o líquida en el tubo de bajada a través de una línea ubicada en un punto adecuado del tubo de bajada. En algunas realizaciones, la línea se coloca en la parte superior del mismo. En algunas realizaciones, la mezcla gaseosa y/o líquida tiene una composición adecuada, diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el tubo de subida, de manera que se crean dos zonas de composición gaseosa diferentes. En algunas realizaciones, el flujo de la mezcla gaseosa y/o líquida puede regularse de manera que produzca un flujo hacia arriba de gas que corre contracorriente al flujo generado por las partículas de polímero. En algunas realizaciones, la separación es más efectiva en la parte superior del mismo de manera que el flujo actúa como barrera para la mezcla gaseosa arrastrada entre las partículas de polímero provenientes del tubo de subida. En particular, es especialmente 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. Adicionalmente, pueden introducirse uno o más comonomeros en el tubo de bajada de la etapa (d), opcionalmente junto con etileno, propano u otros gases inertes.

5 En algunas realizaciones, la relación molar de hidrógeno/etileno en el tubo de bajada de la etapa (d) es de 0,005 a 0,2, la concentración de etileno es de 1 a 20%, en volumen, o la concentración de comonomero es de 0,2 a 1% en volumen, en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de bajada. En algunas realizaciones, la concentración de etileno es de 3 a 10%. En algunas realizaciones, el resto del volumen de gas es propano u otros gases inertes. En algunas realizaciones, la presente divulgación proporciona la capacidad para que se incorpore una cantidad de comonomero relativamente alta en la fracción de polietileno de alto peso molecular.

10 En algunas realizaciones, las partículas poliméricas que provienen del tubo de bajada se vuelven a introducir en el tubo de subida de la etapa (d). En algunas realizaciones, la concentración del comonomero cae a un rango de 0,1 a 0,5% en volumen, en base al volumen total de gas presente en el tubo de subida. En algunas realizaciones, el contenido e identidad de los comonomeros se controla para obtener la densidad deseada del polietileno final. En algunas realizaciones, el tubo de subida contiene una relación molar de hidrógeno/etileno de 0,2 a 1 o una concentración de etileno de 5 a 15% en volumen en base al volumen total de gas presente en el tubo de subida. En algunas realizaciones, el resto del volumen de gas total presente en el tubo de subida es propano u otros gases inertes.

15 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones específicas de la presente divulgación. Los expertos en la técnica deben apreciar que las técnicas divulgadas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por el inventor para que funcione bien en la puesta en práctica de la presente divulgación y por lo tanto pueden considerarse que constituyen modos específicos para su puesta en práctica.

20 A menos que se establezca o implique lo contrario, los siguientes métodos experimentales se utilizan para determinar las propiedades características informadas en la descripción detallada y en los ejemplos.

Densidad

La densidad se determina de acuerdo con ISO 1183 a 23°C.

Determinación de la distribución de peso molecular

25 La determinación de las distribuciones de masa molar y las medias M_n , M_w , M_z , y M_w/M_n derivadas de estas se llevó a cabo mediante cromatografía por permeación de gel a alta temperatura con el uso del método descrito en ISO 16014-1, 16014-2, 16014-4, ediciones de 2003. Las especificaciones de acuerdo 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 0,025% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La velocidad de flujo utilizada fue de 1 ml/min., la inyección fue de 500 μ l y la concentración polimérica se encontraba en el intervalo de 0,01% < conc. < 0,05% p/p. La calibración del peso molecular se estableció mediante el uso de estándares de poliestireno monodisperso (PS) de Polymer Laboratories (actualmente Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el intervalo de 580 g/mol a 11.600.000 g/mol y adicionalmente con hexadecano. La curva de calibración a continuación se adaptó a polietileno (PE) por medio del método de calibración universal (Benoit, et al., 1967, que se incorpora a la presente a modo de referencia). Los parámetros de Mark-Houwling utilizados aquí fueron para PS: $k_{PS}=0,000121$ dl/g, $\alpha_{PS}=0,706$ y para PE $k_{PE}=0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0,725$, válidos en TCB a 135°C. El registro de datos, calibración y cálculo se llevaron a cabo con el uso de NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania) respectivamente.

Prueba de cristalización inducida por cizalla

45 Este método se utiliza para determinar el tiempo de comienzo de la cristalización inducida por cizalla (SIC) del polímero, $t_{comienzo,SIC}$. Las muestras se prensan por fusión a 200°C, 4 minutos, bajo 200 bar en una prensa de laboratorio en placas de 1 mm de espesor. Las muestras de disco se cortan con un diámetro de 25mm. Las muestras se insertan en el reómetro de cizallamiento de placa oscilante. Se utiliza un reómetro giratorio Physica MCR 301 de AntonPaar.

50 La muestra a continuación se funde dentro de la geometría de prueba a 190 °C durante 4 minutos, se enfría con aproximadamente 10 Kelvin/minuto a la temperatura de prueba, $T = 125^\circ\text{C}$ y se temple durante 5 minutos. Consecuentemente, se aplica una cizalla continua a una velocidad de cizalla constante y se controla la viscosidad de cizalla en función del tiempo. El experimento se repite aplicando cada vez una velocidad de cizalla diferente que varió de 0,05 a 0,5 segundos⁻¹. El tiempo de comienzo para SIC, $t_{comienzo,SIC}$, se toma en el punto donde la viscosidad ha aumentado un 50% de su valor de estado estacionario $\eta@125^\circ\text{C}$. El valor de estado estacionario es el promedio de la viscosidad de fusión a cizalla continua medida a la temperatura específica.

La gráfica de $\log t_{\text{comienzo,SIC}}$ vs. \log velocidad de cizalla proporciona una función lineal (de tipo $y=Ax+B$) que se extrapola a una velocidad de cizalla de 1000 segundos⁻¹ (relevante para el proceso) para determinar el valor de $t_{\text{comienzo,SIC}}$ a 1000. El índice de SIC a continuación se calcula de acuerdo con la siguiente relación:

$$\text{Índice de SIC} = (t_{\text{comienzo,SIC a1000}} \times t_{\text{comienzo, reposo}}) / (\text{MIF})$$

5 El $t_{\text{comienzo, reposo}}$ (en segundos) es el comienzo de la cristalización a una temperatura de 125°C en condiciones de reposo, es decir, sin cizalla, medida en modo isotérmico en un aparato de calorimetría de barrido diferencial, DSC, como se explica a continuación. MIF es el índice de flujo de fusión (g/10min.) medido a $T = 190^\circ\text{C}$ con 21,6 kilogramos de carga, de acuerdo con la ISO 1133. El mismo protocolo se describe en Vittorias, 2010; Wo y Tanner, 2010; y Derakhshandeh y Hatzikiriakos, 2012, que se incorporan a la presente a modo de referencia.

10 DSC isotérmica

El $t_{\text{comienzo, reposo}}$, el tiempo de comienzo cuando no se aplica deformación a 125°C, se determina mediante el método de iso-DSC (Calorimetría de barrido diferencial isotérmica). Se mide a 125°C en un aparato TA Instruments Q2000 DSC. La determinación del $t_{\text{comienzo, reposo}}$ se realiza mediante el uso del software disponible comercialmente TA Universal Analysis 2000. La preparación de la muestra e instalación sigue la DIN EN ISO 11357-1:2009 y la ISO 11357-3:1999.

Viscosidad de cizalla compleja

La viscosidad de cizalla compleja se mide a frecuencia angular de 0,02 radianes por segundo ("rad/s") y 190°C de la siguiente manera. Las muestras se procesan por fusión durante 4 minutos a 200 °C y 200 bar en placas de 1 mm de espesor. Las muestras de disco de un diámetro de 25mm se estampan e insertan en el reómetro, que se calienta previamente a 190 °C. La medición puede realizarse mediante el uso de cualquier reómetro giratorio disponible comercialmente. Aquí se utiliza el Anton Paar MCR 300 con una geometría placa-placa. Se realiza el llamado barrido de frecuencias (después de 4 minutos de hibridación de la muestra a la temperatura medida) a $T = 190^\circ\text{C}$, con una amplitud de deformación constante de un 5%, con la medición y análisis de respuesta al estrés del material en el intervalo de las frecuencias de excitación ω de 670 a 0,02 rad/s. Se utiliza el software básico estandarizado para calcular las propiedades reológicas, es decir, el módulo de almacenamiento, G' , el módulo de pérdida, G'' , el retraso de fase δ ($=\arctan(G''/G')$) y la viscosidad compleja, η^* , como una función de la frecuencia aplicada, a saber, $\eta^*(\omega) = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2} / \omega$. El valor de este último a una frecuencia aplicada ω de 0,02 rad/s es la eta (0,02).

Índice de flujo de fusión

El índice de flujo de fusión se determina de acuerdo con ISO 1133 a 190°C con la carga especificada. Para MIP, la carga es 5 kilogramos y para MIF, la carga es 21,6 kilogramos.

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 por permeación de gel (GPC) acoplada con dispersión multiangular de luz láser (MALLS) como se describe a continuación. El parámetro g' es la relación del radio de giro cuadrático medio de dicho 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' como una función de peso molar, M , se calcularon a partir de la ecuación:

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

40 donde $\langle Rg^2 \rangle_{,M}$ es el radio de giro cuadrático medio para la fracción de peso molecular M .

El radio de giro para cada fracción eluida de GPC (como se describe anteriormente pero con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min. y una columna cargada con partículas de 30 μm) se midió 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. El $\langle Rg^2 \rangle_{\text{ref lineal},M}$ se calcula 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 confirma mediante la medición de una referencia de PE lineal con el mismo aparato y metodología descritos. El mismo protocolo se describe en Zimm y Stockmayer, 1949, y Rubinstein y Colby, 2003, los cuales se incorporan a la presente a modo de referencia.

Espectrometría de absorción atómica (para la determinación de contenido de Mg)

50 Este método se utilizó para determinar el Mg residual, se realizó con un espectrómetro AAS 220FS Varian (ahora Agilent). Las muestras son homogéneas y siempre se realiza una doble medición. Para la preparación de la muestra, se pesaron 250 miligramos ($\pm 0,1$ miligramos) de la muestra y se insertaron en los tubos. Para la solución se agregan 6 mL de HNO_3 concentrado y el tubo se sella e introduce en un horno microondas (MLS Start 1500). El programa de calentamiento seguido depende de la forma de la muestra.

ES 2 729 835 T3

Para granulado: 5 minutos a 50°C → 15 minutos a 150°C → 10 minutos a 200°C → 10 minutos a 210°C

Para polvo: 5 minutos a 50°C → 20 minutos a 150°C → 15 minutos a 200°C → 10 minutos a 210°C

A continuación los tubos se dejan enfriar a al menos 60°C. Las muestras disueltas se transfieren a matraces volumétricos de 50 mL, con la adición de 5 mL de solución de lantano-cloruro y 50 mL de agua ultrapura. La medición se realiza mejor para una longitud de onda de 285.2 nm con una absorbancia en el rango de 0,0100 a 0,3500 nm. En caso de ser necesario, las muestras pueden diluirse adicionalmente para cumplir con este rango. La medición se realiza con una llama de aire/acetileno, con una tasa de flujo de 13,5 y 2 litros por minuto ("L/min") respectivamente. Para la calibración, las muestras de concentraciones entre 0,01 miligramos por litro ("mg/L") y 1 mg/L se preparan y miden en consecuencia (a partir de soluciones de Mg comerciales de referencia).

5

10 Determinación del contenido de Ti

La determinación de Ti residual en el polímero se realizó mediante el uso del equilibrio de masa en el proceso de polimerización.

Contenido de comonómeros

15

El contenido de comonómeros se determina por medio de IR de acuerdo 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 comonómero, respectivamente. El resultado se compara con el contenido de comonómeros estimado derivado del equilibrio de masa del proceso de polimerización y se encontró que concordaba.

Relación de dilatación

20

La relación de dilatación de los polímeros estudiados se mide mediante el uso de un reómetro de capilaridad, Göttfert Rheotester2000 y Rheograph25, a T = 190°C, equipado con un troquel comercial 30/2/2/20 (longitud total 30 mm, longitud activa = 2 mm, diámetro = 2 mm, L/D=2/2 y ángulo de entrada de 20°) y un dispositivo óptico (diodo láser de Göttfert) para medir el espesor de la cadena extrudida. La muestra se funde en el barril de capilaridad a 190°C durante 6 minutos y se extruye con una velocidad de pistón que corresponde a una velocidad de cizalla resultante en el troquel de 1440 segundos⁻¹. El material extruido se corta (mediante un dispositivo de corte automático de Göttfert) a una distancia de 150 mm de la salida del troquel, en el momento en que el pistón alcanza una posición de 96 mm de la entrada del troquel. El diámetro del material extruido se mide con un diodo láser a una distancia de 78 mm de la salida del troquel en función del tiempo. El valor máximo corresponde al D_{material extruido}. La proporción de dilatación se determina a partir del cálculo: $SR = (D_{\text{material extruido}} - D_{\text{troquel}})100\%/D_{\text{troquel}}$ donde D_{troquel} es el diámetro correspondiente en la salida del troquel, medido con el diodo láser.

25

30

Prueba de impacto de tensión de muesca

La fuerza de impacto de tensión se determina con el uso de ISO 8256:2004 con las muestras de doble muesca tipo 1 de acuerdo con el método A. Las muestras de prueba (4 x 10 x 80 mm) se cortan para formar una lámina moldeada por compresión que se preparó de acuerdo con los requisitos de ISO 1872-2 (velocidad de enfriamiento promedio de 15 K/min. y una presión alta durante la fase de enfriamiento). Se realizan muescas en ambos lados de las muestras de prueba con una muesca en V de 45°. La profundidad es de 2 ± 0,1 mm y el radio de curvatura sobre la pendiente de la muesca es de 1,0 ± 0,05 mm. La longitud libre entre las agarraderas es de 30 ± 2 mm. Antes de la medición, todas las muestras de prueba se acondicionan a una temperatura constante de -30°C durante un período de 2 a 3 horas. El procedimiento para las mediciones de fuerza de impacto de tensión, incluida la corrección de energía siguiendo el método A, se describe en ISO 8256.

35

40

Resistencia a la rotura por tensión ambiental para el ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT)

La resistencia a la rotura por tensión ambiental de las muestras de polímeros se determina de acuerdo con la norma internacional ISO 16770 (FNCT) en solución acuosa de tensioactivos. A partir de la muestra de polímero se preparó una lámina de 10 mm de espesor moldeada por compresión. Las barras con una sección transversal cuadrada (10 x 10 x 100 mm) son cortadas mediante el uso de una hoja de afeitar en los cuatro lados de forma perpendicular a la dirección de tensión. Se utiliza un dispositivo para hacer muescas descrito en M. Fleissner en Kunststoffe 77 (1987), página 45, para la muesca marcada con una profundidad de 1,6 mm. La carga aplicada se calcula a partir de la fuerza de tensión dividida entre el área de ligamento inicial. El área de ligamento es el área restante = área de sección transversal total de la muestra menos el área de la muesca. Para la muestra de FNCT: 10 x 10 mm² - 4 veces de área de muesca trapezoidal = 46,24 mm² (la sección transversal restante para el proceso de interrupción/propagación de grieta). La muestra de prueba se carga con una condición estándar sugerida por la ISO 16770 con una carga constante de 4 MPa a 80°C en una solución acuosa de tensioactivo no iónico al 2% (en peso) ARKOPAL N100. Se detecta el tiempo hasta la ruptura de la muestra de prueba.

45

50

Resistencia al impacto (Charpy) aCN

La determinación de la resistencia a la fractura se realiza con un método interno sobre barras de prueba que miden 10 x 10 x 80 mm que fueron cortadas de una lámina moldeada por compresión con un espesor de 10 mm. Seis de estas barras de prueba se perforan en el centro mediante el uso de una hoja de afeitar en el dispositivo perforador mencionado anteriormente para FNCT. La profundidad de la muesca es de 1,6 mm. La medición se lleva a cabo sustancialmente de acuerdo con el método de medición de Charpy de acuerdo con la ISO 179-1, con muestras de prueba modificadas y una geometría de impacto modificada (distancia entre los apoyos). Todas las muestras de prueba se acondicionan a la temperatura de medición de -30°C durante un período de 2 a 3 horas. Una muestra de prueba a continuación se coloca sin demora en el soporte de un ensayador de impacto de péndulo de acuerdo con la ISO 179-1. La distancia entre los soportes es de 60 mm. La caída del martillo 2 J es disparada con un ángulo de caída configurado a 160° , una longitud de péndulo de 225mm y una velocidad de impacto de 2,93 m/s. El valor de resistencia a la fractura se expresa en kJ/m^2 y es dado por el cociente de la energía de impacto consumida y el área transversal inicial en la muesca, aCN. Aquí solamente pueden utilizarse valores para una fractura completa y fractura bisagra como la base para un significado común (véase la sugerencia de ISO 179-1).

Ejemplo 1

15 Configuración de proceso

En el Ejemplo 1 una realización de un proceso de la presente divulgación se llevó a cabo en condiciones continuas en una planta que comprende dos reactores en fase gaseosa conectados en serie como se ilustra en la Figura 1.

En el Ejemplo 1, el componente catalizador sólido se preparó de la siguiente manera: un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol se preparó siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de la Patente de los Estados Unidos No. 4.399.054, que se incorpora a la presente a modo de referencia, pero trabajando a 2000 RPM en lugar de 10000 RPM. El aducto se sometió a un tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, sobre un rango de temperatura de $50\text{-}150^{\circ}\text{C}$ hasta que se alcanza un contenido de peso de 25% de alcohol. En un matraz redondo de cuatro cuellos de 2 litros, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 litro de TiCl_4 a aproximadamente 0°C . Luego se agregan en agitación, a aproximadamente la misma temperatura, 70 gramos de un aducto de $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ esférico que contiene 25%p. de etanol y preparado como se describió anteriormente. La temperatura se eleva a aproximadamente 140°C en aproximadamente 2 horas y se mantiene durante aproximadamente 60 minutos. 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 .

Polimerización

Una cantidad suficiente de componente catalizador sólido preparado de acuerdo con la ruta sintética informada anteriormente se polimerizó previamente con propileno en una cantidad de 1 gramo de polipropileno/gramo de componente catalizador, de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 7 de la Solicitud de Patente Internacional WO 01/85803, que se incorpora a la presente a modo de referencia.

Se prepararon 8 gramos por hora (" g/h ") del componente catalizador sólido prepolimerizado como se describió anteriormente y se introdujeron, con el uso de 5 kilogramos por hora (" 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 2,5:1. La etapa de contacto previo se llevó a cabo con agitación a 25°C con un tiempo de permanencia total de 120 minutos.

Con referencia a la Figura 1 a efectos ilustrativos, el catalizador ingresó a un reactor de polimerización en fase gaseosa de la Fig. 1 por medio de la línea 10. En el reactor 1, al menos una primera cantidad de etileno se polimerizó con el uso de H_2 como un regulador de peso molecular y en presencia de propano como un diluyente inerte. 41,5 kg/h de etileno y 65 g/h de hidrógeno se introdujeron al reactor 1 por medio de la línea 9 después de pasar por un compresor 2 y un condensador 3. No se introdujo ningún comonomero al reactor 1. En una realización opcional, el hidrógeno, etileno y propano pueden reintroducirse en el reactor 1 por medio de la línea 4 por el compresor 2 y el condensador 3 desde una línea de reciclaje 13 (se muestra en línea punteada debido a que la corriente es opcional) del primer reactor de polimerización en fase gaseosa 1.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 80°C y a una presión de 2,9 MPa. Las condiciones de funcionamiento del reactor 1 se resumen en la Tabla 1. El polímero obtenido en el reactor 1 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 en fase gaseosa 20 por medio de la línea 14. En algunas realizaciones de la presente divulgación, el gas separado del separador 12 puede introducirse en el reactor 1 por medio de la línea de reciclaje 13 (se muestra en la línea punteada debido a que la corriente es opcional) o ventilarse del sistema por medio de la línea 15.

El polímero producido en el primer reactor tuvo un índice de fusión MIE de aproximadamente 10 $\text{g}/10$ min. y una densidad de 0,966 kg/dm^3 .

El segundo reactor 20 se operó en condiciones de polimerización de aproximadamente 84°C y una presión de 2,5 MPa. 9 kg/h de etileno, 6 g/h de hidrógeno y 0,8 kg/h de 1-hexeno se introdujeron en un tubo de bajada (también denominado en la presente una segunda zona de polimerización) 33 del segundo reactor 20 por medio de la línea 46. 5 kg/h de propano, 27 kg/h de etileno y 5 g/h de hidrógeno se introdujeron por medio de la línea 45 en la línea 44 del sistema de reciclaje. Después de pasar a través de un compresor del segundo reactor 47 el propano, etileno e hidrógeno se dividieron por la línea 56 en un primer condensador del segundo reactor 48 y un segundo condensador del segundo reactor 49.

El solicitante cree por la presente que para ampliar la distribución de peso molar del polímero de etileno final, el segundo reactor 20 fue operado al establecer diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro de un tubo de subida (también denominado en la presente como una primera zona de polimerización) 32 y tubo de bajada 33. El solicitante cree por la presente que las diferentes condiciones fueron logradas al introducir por medio de la línea 52, 330 kg/h de una corriente líquida (barrera líquida) en una parte, porción o región superior del tubo de bajada 33. La corriente líquida 52 tiene una composición diferente a la de la mezcla gaseosa presente en el tubo de subida 32. Las concentraciones diferentes de monómeros e hidrógeno dentro del tubo de subida 32 y tubo de bajada 33 del segundo reactor 20 y la composición de la barrera líquida se indican en la Tabla 2. La corriente de líquido de la línea 52 proviene de la etapa de condensación en el segundo condensador del segundo reactor 49, en condiciones de funcionamiento de 46°C y 2,5 MPa, en donde una parte de la corriente de reciclaje por medio de la línea 57 se enfría y condensa parcialmente. Tal como se muestra en la Figura 1, un recipiente de separación 50 y una bomba 51 se colocan, en ese orden, corriente abajo del segundo condensador del segundo reactor 49. Más aun, el hidrógeno, etileno y/o el comonómero pueden reciclarse a través del sistema por medio de la línea 55 ya sea en el tubo de subida 32 o tubo de bajada 33 a través del compresor 47 y condensador 48. 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 3 se especifican las propiedades del producto final. El solicitante cree por la presente que la Tabla 3 ilustra 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.

El primer reactor produjo alrededor de 50% en peso (% en peso dividido) de la cantidad total de la resina de polietileno final producida por el primer y el segundo reactor. Al mismo tiempo, el polímero obtenido tenía una distribución de peso molecular relativamente amplia según se aprecia por una relación de MIF/MIP igual a 21,8.

Ejemplo comparativo 1

El polímero de este ejemplo comparativo 1 fue una composición de polietileno de la técnica anterior preparada con un catalizador de Cr, en un reactor de bucle.

Tabla 1: Condiciones de funcionamiento para el primer reactor

Condiciones de funcionamiento del primer reactor	Ejemplo 1
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄	1,9
C ₂ H ₄ %	6
División (% en peso)	50
Notas: H ₂ = gas hidrógeno; C ₂ H ₄ = etileno;	

35

40

Tabla 2: Condiciones de funcionamiento para el segundo reactor

Condiciones de funcionamiento del segundo reactor	Ejemplo 1
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ tubo de subida	0,47
C ₂ H ₄ % tubo de subida	10,7
C ₆ H ₁₂ % tubo de subida	0,09
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ tubo de bajada	0,057
C ₂ H ₄ % tubo de bajada	5,1
C ₆ H ₁₂ % tubo de bajada	0,47
Relación molar de H ₂ /C ₂ H ₄ barrera	0,050
C ₂ H ₄ % barrera	6,2
C ₆ H ₁₂ % barrera	0,55
Notas: H ₂ = gas hidrógeno; C ₂ H ₄ = etileno; C ₆ H ₁₂ = hexeno	

Tabla 3: Propiedades del polímero final del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
MIP [5 kg] (g/10 min.)	1,33	1,46
MIF [21,6 kg] (g/10 min.)	29	33
MIF/MIP	22	22
Densidad (g/cm ³)	0,953	0,953
M _w [g/mol]	268.000	167.000
M _z [g/mol]	1.530.000	945.000
M _w /M _n	26	19
Contenido de titanio [ppm por peso]	2,66	-
Contenido de magnesio [ppm por peso]	8,75	-
LCBI	0,53	0,81
Contenido de comonómeros IR [% en peso]	0,8 (C ₆ H ₁₂)	<0,8 (C ₆ H ₁₂)
Índice de SIC	0,2	0,1
Éta (0,02)	41.890	62.870
Proporción de dilatación (%)	163	165
Prueba de impacto de tensión de muesca, T = -30°C [kJ/m ²]	83	83
Resistencia al impacto (Charpy) aCN = -30°C [kJ/m ²]	4,5	4,5
FNCT 4 MPa/80°C (horas)*	2,8	1,6
Notas: *solución acuosa de 2% de Arkopal N100		

Aunque la presente divulgación y sus ventajas se han descrito en detalle, se debe comprender que pueden realizarse varios cambios, sustituciones y alteraciones en la presente sin alejarse del espíritu y alcance de la divulgación como se define en las reivindicaciones adjuntas. Más aun, el alcance de la presente solicitud no pretende estar limitado a las realizaciones particulares del proceso, máquina, fabricación, composición de materia, medios, métodos y etapas descritos en la memoria descriptiva. Como apreciará fácilmente un experto en la técnica a partir de la divulgación de la presente divulgación, los procesos, máquinas, fabricación, composiciones de materia, medios, métodos o etapas que existen en la presente o a ser desarrollados más tarde que realizan básicamente la misma función o logran básicamente el mismo resultado que las realizaciones correspondientes descritas en la presente, pueden utilizarse de acuerdo con la presente divulgación. Por consiguiente, las reivindicaciones adjuntas pretenden incluir dentro de su alcance dichos procesos, máquinas, fabricación, composiciones de materia, medios, métodos o etapas.

Referencias

Las siguientes referencias, en la medida que proporcionan detalles de procedimiento ejemplares u otros complementarios a los establecidos en la presente, se incorporan específicamente en la presente a modo de referencia: Patente de los Estados Unidos 4.298.718; Patente de los Estados Unidos 4.399.054; Patente de los Estados Unidos 4.469.648; Patente de los Estados Unidos 4.495.338; Patente de los Estados Unidos 4.536.550; Patente de los Estados Unidos 4.829.034; Patente de los Estados Unidos 5.100.849; Solicitud Internacional de Patente WO 1994/012568; Solicitud Internacional de Patente WO 1998/044009; Solicitud Internacional de Patente WO 2001/085803; Solicitud Internacional de Patente WO 2005/097888; Patente Europea 395.083; Geldart, "Gas Fluidization Technology," J. Wiley & Sons, Ltd., página 155, 1986.; Benoit, et al., J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5:753, 1967; Vittorias, "Correlation among structure, processing and product properties," Wurzburger Tage, Wolfgang Kunze TA Instruments, Alemania, 2010; Wo y Tanner, "The impact of blue organic and inorganic pigments on the crystallization and rheological properties of isotactic polypropylene," Rheol. Acta, 49:75, 2010; Derakhshandeh y Hatzikiriakos, "Flow-induced crystallization of high-density polyethylene: the effects of shear and uniaxial extension," Rheol. Acta, 51:315-327, 2012; Rubinstein y Colby, "Polymer Physics," Oxford University Press, 2003' Zimm y Stockmayer, "The dimensions of chain molecules containing branches and rings," J Chem Phys, 17, 1949.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición de polietileno que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar al menos una primera cantidad de etileno a un primer reactor en fase gaseosa;

5 (b) proporcionar al menos una primera cantidad de catalizador Ziegler-Natta al primer reactor en fase gaseosa para producir al menos una primera cantidad de polímero de polietileno dentro del primer reactor en fase gaseosa;

(c) transferir al menos una porción de la primera cantidad de polímero de polietileno y al menos una porción de la primera cantidad de catalizador Ziegler-Natta a un segundo reactor en fase gaseosa.

10 (d) proporcionar al menos una segunda cantidad de etileno en presencia de una primera cantidad de hidrógeno al segundo reactor en fase gaseosa para obtener un segundo polímero de polietileno para producir una composición de polietileno que comprende el primer polímero de polietileno y el segundo polímero de polietileno, en donde la composición de polietileno comprende una densidad mayor que aproximadamente $0,950 \text{ g/cm}^3$, una relación de MIF/MIP de aproximadamente 17 a aproximadamente 25, un índice de ramificación de cadena larga menor que aproximadamente 0,70, y:

15 (A) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con densidad igual o mayor que aproximadamente $0,960 \text{ g/cm}^3$ e índice de flujo de fusión (MIE) a 190°C con una carga de 2,16 kilogramos de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 gramos/10 minutos; y

(B) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de (A); y

20 el catalizador Ziegler-Natta que comprende un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio sobre un soporte de magnesio y un compuesto de organoaluminio, en donde el componente catalizador sólido se produce poniendo en contacto el compuesto de titanio con cloruro de magnesio o un compuesto de magnesio precursor y calentando hasta una temperatura que varía de aproximadamente 130°C a aproximadamente 150°C , en donde al menos uno del primer o el segundo reactor en fase gaseosa comprende una primera o una
25 teniendo la segunda zona de polimerización, teniendo la primera zona de polimerización una primera presión de hidrógeno y teniendo la segunda zona de polimerización una segunda presión de hidrógeno, en donde la primera presión de hidrógeno y la segunda presión de hidrógeno son diferentes de manera que al menos una porción de la segunda cantidad de etileno se mueve a través de la primera y la segunda zona de polimerización y se evita que al menos una porción de una mezcla gaseosa de cada zona de polimerización ingrese total o parcialmente a la otra zona.

