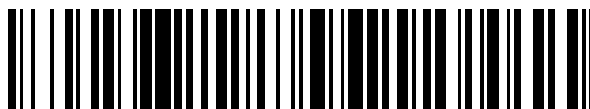


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 846**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2016** **PCT/EP2016/060884**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016** **WO16184812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2016** **E 16723354 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 3298067**

54 Título: **Proceso de producción de una composición de polietileno**

30 Prioridad:

20.05.2015 EP 15168367

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

12.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ÄÄRILÄ, JARI;
KELA, JARMO y
JEREMIC, DUSAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 741 846 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

Proceso de producción de una composición de polietileno

- 5 La presente invención se refiere a un proceso de producción de una mezcla de dos polímeros de polietileno diferentes y a un uso para reducir el contenido de geles de un polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación.

10 Los polímeros de polietileno (PE) unimodal, por ejemplo PE unimodal producido usando un catalizador de sitio único, se usan normalmente para aplicación en películas. Los polímeros de PE unimodal tienen, por ejemplo, buenas propiedades ópticas, como baja turbidez, pero por ejemplo el procesamiento del fundido de dichos polímeros no es satisfactorio desde el punto de vista de la producción y también puede causar problemas de calidad del producto final. Los polímeros de PE unimodal con dos o más componentes de polímero diferentes son mejores para procesar, pero, por ejemplo, la homogeneización del fundido del PE multimodal puede ser problemática resultante de la
15 composición de polímero final no homogénea evidenciado, por ejemplo, por el alto contenido de geles del producto final. Además, el tipo de prensa extrusora (por ejemplo, sistema de husillos) pueden tener un efecto sobre la homogeneidad de la composición de polímero final dependiendo del tipo de polímero de PE.

20 El documento de patente WO2014058656 de Dow desvela una mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). El LLDPE pueden ser de cualquier tipo, preferentemente LLDPE unimodal producido en un único reactor de fase gaseosa como se muestra también en los ejemplos. La mezcla se puede producir usando una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo o, alternativamente, mezclar en seco antes de la etapa de producción de películas. El objetivo es en la producción de películas y la etapa inventiva se basa en las propiedades de rasgado y ópticas, es decir, brillo y turbidez.

25 El documento de patente WO2014003926 de Dow desvela una mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). La mezcla comprende LDPE en una cantidad de 0,5 a 4 % en peso. La mezcla se puede producir usando una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo. Se establece que la mezcla es adecuada para película soplada, proporcionando tasas de salida mejoradas y turbidez o brillo.

30 Existe una necesidad continua de polímeros de PE multimodal que permita combinaciones adaptadas de propiedades para cumplir las demandas cada vez mayores de los productores de aplicaciones finales y sus clientes, y que también tengan rendimiento de procesamiento industrialmente factible para cumplir, por ejemplo, los requisitos de tecnología de equipos continuamente en desarrollo y reducir los costes de producción.

Figuras

35 Las Figuras 1-4 ilustran los contenidos de gel "más bajos esperados" medidos y calculados de las mezclas de SSPE2 + LDPE en diferentes categorías de tamaño. En las figuras, "más bajo esperado" se indicó como las líneas discontinuas ----- y, respectivamente, -- -- --.

Descripción de la invención

40 La presente invención se refiere a un proceso de producción por extrusión de una composición de polímero, en donde el proceso comprende las etapas de:

(i) someter en una prensa extrusora de doble husillo

50 (a) 60 a 99 % en peso de un polietileno multimodal producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE) que tiene

- una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 7 g/10 min,

55 (b) 1 a 40 % en peso de un polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (cuando se mide como se describe más adelante en Métodos de determinación) (PE); basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de ssPE (a) y PE (b); y
(c) opcionalmente aditivos;

60 (ii) mezclar el fundido de los componentes (a) a (c) en la prensa extrusora de doble husillo para formar una mezcla fundida de la composición de polímero; y

(iii) proporcionar la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida.

65 La composición de polímero de la invención también se denomina en el presente documento abreviadamente "composición de polímero". "Polietileno multimodal producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE) (a)" también se denomina en el presente documento abreviadamente "ssPE (a)". "Polietileno (PE) que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10" también se denomina en el presente documento abreviadamente "PE que tiene SHI

(2,7/210) de al menos 10 (b)" o "PE (b)".

El término "multimodal" en el contexto de ssPE (a) significa en el presente documento multimodalidad, por ejemplo, con respecto a uno cualquiera o más de la velocidad de flujo del fundido (MFR), densidad y/o contenido de comonomero. El término "multi" incluye composición "bimodal", que consiste en dos componentes que tienen la diferencia en dicha MFR, densidad y/o contenido de comonomero.

"Mezcla del fundido" u "homogeneización del fundido" significa en el presente documento mezclar por encima del punto de fusión de al menos el principal (los principales) componente(s) de polímero de la mezcla obtenida y se lleva a cabo, por ejemplo, sin limitar a, a una temperatura de al menos 15 °C por encima del punto de fusión o de reblandecimiento del (de los) componente(s) de polímero.

Sorprendentemente, el proceso de extrusión de doble husillo específico de la invención resulta en una composición de polímero que tiene sorprendentemente menor contenido de geles (también denominado el nivel de gel) y menos defectos de flujo (expresado como se describe más adelante y como se mide según el método que se describe en Métodos de determinación) del que cabría esperar basándose en el contenido de geles de los componentes de ssPE (a) y PE (b) solos.

Por consiguiente, es inesperado que el proceso de mezcla de la invención reduzca el gel contenido de ssPE (a) tanto en casos en los que el gel contenido ya es bajo, como también en casos en los que el gel contenido es alto. La reducción del contenido de geles es especialmente útil para las aplicaciones de uso final en las que se requiere el menor contenido de geles posible o, por ejemplo, en casos en los que el aumento ocasional en el contenido de geles de un polietileno ocurre durante la producción del polietileno debido a perturbación en las condiciones de polimerización o proceso de incorporación mediante mezclado (por ejemplo, debido al equipo de extrusión o las condiciones de extrusión).

Más inesperadamente, los procesos aportan flexibilidad para adaptar las composiciones de polímero dependiendo de la aplicación final deseada.

Además, el proceso da como resultado la composición de polímero con ventajosas propiedades reológicas que contribuyen a las propiedades de procesamiento industrialmente factibles.

El equilibrio de propiedades obtenidas es altamente factible, por ejemplo, para aplicaciones en películas.

La invención se refiere además a un uso de un polietileno (PE) que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (cuando se mide como se describe más adelante en Métodos de determinación) para reducir el contenido de geles de un polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación;

- añadiendo

- 1 a 40 % en peso del polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) a
- 60 a 99 % en peso del polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación; basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) y el polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación; en una prensa extrusora;

- mezclando el fundido de los componentes en la prensa extrusora para formar una mezcla fundida de la composición de polímero; y
- proporcionando la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida.

El término "polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación" significa en el presente documento un catalizador de sitio único, que incluye catalizador de metaloceno y un catalizador de Ziegler Natta, que ambos catalizadores tienen un significado bien conocido.

Las siguientes realizaciones, propiedades y subgrupos preferibles del proceso, la prensa extrusora usada en el proceso, la composición de polímero, ssPE (a) y PE (b) de la composición de polímero, que incluyen sus intervalos preferibles, y del uso de la invención son independientemente generalizables de manera que se pueden usar en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las realizaciones preferibles del proceso, la composición de polímero resultante y el uso de la invención.

Descripción detallada de la invención

Preferentemente, en la etapa (i) del proceso de la invención

- el ssPE (a) se somete en una cantidad de 60 a 98, preferentemente 70 a 95, preferentemente 75 a 95 % en peso, de un polímero de polietileno; y

- el PE que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) se somete en una cantidad de 2 a 40, preferentemente 5 a 30, preferentemente 5 a 25 % en peso.

5 El doble husillo usado en el proceso de la invención se selecciona preferentemente de una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria o contrarrotatoria.

El doble husillo usado en el proceso de la invención tiene preferentemente una o más, en cualquier orden, preferentemente todas, de las siguientes propiedades:

- 10 - La entrada de energía (SEI) es desde aproximadamente 120 hasta 400, preferentemente 130 hasta aproximadamente 400, preferentemente desde 140 hasta 350 kWh/tonelada de polímero,
- Tiempo de residencia de 0,2 a 5 min, y/o
- El husillo comprende al menos una zona de mezcla.

- 15 La temperatura en la etapa (ii) es preferentemente al menos 20 °C por encima del punto de fusión o de reblandecimiento del (de los) componente(s) de polímero.

20 Las prensas extrusoras de doble husillo y el significado de la zona de mezcla se conocen bien en el campo de las prensas extrusoras. Los ejemplos no limitantes de fabricantes de prensas extrusoras de doble husillo corrotatorias o contrarrotatorias son Kobe Steel, Japan Steel Work (JSW) y Coperion.

Preferentemente, en la etapa (iii) del proceso de la invención, la forma sólida de composición de polímero se proporciona como un polvo sólido o pellas, preferentemente como pellas sólidas.

- 25 Preferentemente, el proceso de la invención comprende después de la etapa (iii) una etapa adicional de: (iv) usar la composición de polímero obtenida en forma sólida, preferentemente en forma de pellas sólidas, para producir un artículo, preferentemente una película seleccionada de una película monocapa o multicapa.

- 30 La composición de polímero resultante del proceso de la invención tiene preferentemente un contenido de geles inferior al contenido de geles de PE (a) solo.

Más preferentemente, el contenido de geles de la composición de polímero es inferior al calculado a partir de la fórmula lineal (I) basado en fracciones ponderales y contenidos de geles de ssPE (a) y PE que tienen SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) del siguiente modo:

- 35
$$\frac{(\text{fracción ponderal de ssPE (a)}) * (\text{contenido de geles de ssPE (a)}) + (\text{fracción ponderal de PE (b)}) * (\text{contenido de geles de ssPE (b)})}{(I)},$$

- 40 cuando se mide a partir de una muestra de película colada como se describe más adelante en Métodos de determinación y en donde la fracción ponderal de ssPE (a) y la fracción ponderal de PE (b) ascienden a 1,0.

Composición de polímero

- 45 La composición de polímero puede contener además componentes de polímero y opcionalmente aditivos y/o cargas.

Por consiguiente, la composición de polímero puede comprender además componentes poliméricos distintos de ssPE (a) y PE (b). Preferentemente, la composición de polímero consiste en ssPE (a) y PE (b) como componentes poliméricos.

- 50 Los aditivos y cargas opcionales y las cantidades usadas de los mismos son convencionales, por ejemplo convencionales en el campo de las aplicaciones en películas. Los ejemplos de dichos aditivos son, entre otros, antioxidantes, estabilizadores del proceso, estabilizadores UV, pigmentos, cargas, aditivos antiestáticos, agentes antiapelmazantes, agentes de nucleación, secuestrantes de ácido, así como agente de procesamiento de polímeros (PPA). Se observa en el presente documento que los aditivos pueden estar parcialmente presentes en el ssPE (a),
- 55 PE (b) y/o mezclarse con ssPE (a) y PE (b) durante la etapa (i) y/o etapa (ii) para producir la composición de polímero.

- 60 Se entiende en el presente documento que cualquiera de los aditivos y/o cargas se puede añadir opcionalmente en la denominada mezcla madre que comprende el (los) aditivo(s) respectivo(s) junto con un polímero de vehículo. En dicho caso, el polímero de vehículo no se calcula con respecto a los componentes poliméricos como ssPE (a) y PE (b) de la composición de polímero, sino con respecto a la cantidad del (de los) aditivo(s) respectivo(s), basado en la cantidad total de composición de polímero (100 % en peso).

- Más preferentemente, la composición de polímero consiste en ssPE (a) y PE (b) y aditivo(s).

65 **ssPE (a)**

El ssPE (a) tiene preferentemente una MFR₂ de 0,5 a 6, g/10 min (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga).

5 El ssPE (a) tiene preferentemente un SHI (2,7/210) de 10 o inferior, preferentemente 2 a 8, cuando se determina según las "Mediciones de cizallamiento dinámico" como se define más adelante en Métodos de determinación.

El ssPE (a) comprende preferentemente al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono, más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.

10 El ssPE (a) es preferentemente un polímero de polietileno multimodal (a),

- que comprende al menos

15 - un componente de polímero de etileno (A) y

- un componente de polímero de etileno (B) que es diferente del componente de polímero de etileno (A).

La realización del "polímero de polietileno multimodal (a)" de ssPE (a) también se denomina abreviadamente en el presente documento "polietileno multimodal (a)" o "polietileno (a)". El componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B), cuando se mencionan ambos, también se denominan "componente de polímero de etileno (A) y (B)".

25 Por consiguiente, en esta realización, el ssPE (a) es multimodal, por ejemplo, con respecto a uno cualquiera o más de la velocidad de flujo del fundido (MFR), densidad y/o contenido de comonómero de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), es decir, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) tienen diferentes valores de MFR, densidad y/o comonómero. El componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) del polímero de etileno multimodal (a) se han producido en diferentes condiciones de polimerización resultantes al menos en diferentes MFR, densidad y/o contenido de comonómero.

30 El polímero de polietileno multimodal (a) es más preferentemente un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 910 a 935, preferentemente de 915 a 930 kg/m³.

Preferentemente, el polietileno multimodal (a), preferentemente el LLDPE multimodal, comprende

35 - un componente de polímero de etileno (A) y

- un componente de polímero de etileno (B) que es diferente del componente de polímero de etileno (A); y en donde el polietileno multimodal (a) es multimodal al menos con respecto al tipo de comonómero y/o contenido de comonómero, preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B).

40 El componente de polímero de etileno (A) tiene preferentemente comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono en una cantidad (% en moles) de 0,03 a 5,0 % en moles, preferentemente de 0,05 a 4,0, más preferentemente de 0,1 a 3,0, incluso más preferentemente de 0,1 a 2,0, % en moles.

45 Preferentemente, el comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno.

50 El comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.

55 El contenido de comonómero de componente (A) y (B) se puede medir, o, en el caso, y preferentemente, uno de los componentes se produce primero y el otro después en presencia del primer producido en el denominado proceso multietapa, entonces el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo el componente (A), se puede medir y el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo componente (B), se puede calcular según la siguiente fórmula:

Contenido de comonómero (% en moles) en el componente B = (contenido de comonómero (% en moles) en el producto final - (fracción ponderal del componente A * contenido de comonómero (% en moles) en el componente A)) / (fracción ponderal del componente B),

60 en donde la fracción ponderal de componente A + la fracción ponderal de componente B asciende a 1,0.

65 El polietileno multimodal (a) es preferentemente además multimodal con respecto a la densidad, preferentemente la densidad del componente de polímero de etileno (A) es diferente, preferentemente más alta, que la densidad del componente de polímero de etileno (B). Si no se puede medir la densidad de uno de los componentes (A) o (B), entonces se puede calcular similarmente al cálculo anterior del contenido de comonómero basándose en las

relaciones ponderales de los componentes (A) y (B), el valor de densidad (medida) conocida del otro de los componentes (A) y (B) y el valor de densidad (medida) conocida del polietileno (a).

La densidad del componente de polímero de etileno (A) es preferentemente de 925 a 950 kg/m³.

El componente de polímero de etileno (A) tiene preferentemente una MFR₂ de 1 a 400 g/10 min.

Si no se puede medir la MFR₂ de los componentes de polímero de etileno, por ejemplo el componente (B), debido a que no se puede aislar de la mezcla de al menos componentes de polímero de etileno (A) o (B), entonces se puede calcular (MI₂ a continuación) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gotemburgo, Suecia, 19-21 de agosto de 1997):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w^{-b}}{a}} + (1 - w) \cdot MI_2^{\frac{w^{-b}}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 3})$$

Según dicho Hagström, en dicha ecuación (ec. 3), a=5,2 y b=0,7 para MFR₂. Además, w es la fracción ponderal del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo el componente (A), que tiene mayor MFR. El componente de polímero de etileno (A) se puede así tomar como el componente 1 y el componente de polímero de etileno (B) como el componente 2. MI_b es la MFR₂ del polietileno final (a). La MFR₂ del componente de polímero de etileno (B) (MI₂) se puede resolver entonces a partir de la ecuación 1 cuando se conocen la MFR₁ del componente de polímero de etileno (A) (MI₁) y el polímero de etileno final (a) (MI_b).

Preferentemente, el polietileno multimodal (a) comprende el componente de polímero de etileno (A) en una cantidad de 30 a 70, preferentemente de 40 a 60, más preferentemente de 35 a 50, más preferentemente 40 a 50 % en peso y el componente de polímero de etileno (B) en una cantidad de 70 a 30, preferentemente de 60 a 40, más preferentemente de 50 a 65, más preferentemente 50 a 60 % en peso, basado en la cantidad total (100 % en peso) del polímero de etileno (a). Lo más preferentemente, el polietileno (a) consiste en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) como los únicos componentes de polímero. Por consiguiente, la relación entre componente de polímero de etileno (A) y componente de polímero de etileno (B) es de (30 a 70):(70 a 30) preferentemente de (40 a 60):(60 a 40), más preferentemente de (35 a 50):(65 a 50), más preferentemente de (40 a 50):(50 a 60), % en peso.

Por consiguiente, el polietileno multimodal (a) se produce preferentemente usando un catalizador de coordinación. Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polímero de etileno (a) se producen preferentemente usando un catalizador de sitio único, que incluye catalizador de metalloceno y catalizador distinto de metalloceno, que todos los términos tienen un significado bien conocido en la técnica. El término "catalizador de sitio único" significa en el presente documento el compuesto o complejo de metalloceno catalíticamente activo combinado con un cocatalizador. El compuesto o complejo de metalloceno también se denomina en el presente documento compuesto organometálico (C).

El compuesto organometálico (C) comprende un metal de transición (M) del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

El término "un compuesto organometálico (C)" según la presente invención incluye cualquier compuesto de metalloceno o distintos de metalloceno de un metal de transición que lleva al menos un ligando orgánico (coordinación) y presenta la actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metal de transición se conocen bien en la técnica y la presente invención cubre los compuestos de metales del grupo 3 a 10, por ejemplo grupo 3 a 7, o 3 a 6, tales como el grupo 4 a 6 de la tabla periódica, (IUPAC 2007), así como los lantánidos o actínidos.

En una realización, el compuesto organometálico (C) tiene la siguiente fórmula (I):



en donde

"M" es un metal de transición (M), metal de transición (M) del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007), cada "X" es independientemente un ligando monoaniónico, tal como un σ-ligando, cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición "M", "R" es un grupo de unión que conecta dichos ligandos orgánicos (L), "m" es 1, 2 o 3, preferentemente 2, "n" es 0, 1 o 2, preferentemente 1, "q" es 1, 2 o 3, preferentemente 2 y m+q es igual a la valencia del metal de transición (M).

"M" se selecciona preferentemente del grupo que consiste en circonio (Zr), hafnio (Hf) o titanio (Ti), más preferentemente se selecciona del grupo que consiste en circonio (Zr) y hafnio (Hf). "X" es preferentemente un halógeno, lo más preferentemente Cl.

5 Lo más preferentemente, el compuesto organometálico (C) es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, como se ha definido anteriormente, que contiene un ligando ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomo o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados se conocen en la técnica y se desvelan, entre
10 otros, en los documentos de patente WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103

El catalizador de sitio único más preferido es un catalizador de metaloceno que significa el complejo de metaloceno catalíticamente activo, como se ha definido anteriormente, junto con un cocatalizador, que también se conoce como un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquil-metal y especialmente compuestos de alquil-aluminio conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados usados con catalizadores de metaloceno son oxi-compuestos de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

20 Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polímero de etileno (a) se producen en presencia del mismo catalizador de metaloceno.

El polietileno multimodal (a) se puede producir en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica. En la zona de polimerización también se introduce etileno, opcionalmente un diluyente inerte, y
25 opcionalmente hidrógeno y/o comonomero. El componente de polímero de etileno (A) se produce preferentemente en una primera zona de polimerización y el componente de polímero de etileno (B) se produce en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización se pueden conectar en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o
30 la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, alternativamente, las zonas de polimerización se pueden conectar en paralelo. Sin embargo, se prefiere hacer funcionar las zonas de polimerización en modo de cascada. Las zonas de polimerización pueden funcionar en condiciones de suspensión, disolución o fase gaseosa o sus combinaciones. Los procesos adecuados que comprenden etapas de polimerización en suspensión en cascada y en fase gaseosa se desvelan, entre otros, en los documentos de patente WO-A-
35 92/12182 y WO-A-96/18662.

Se prefiere frecuentemente retirar los reactantes de la etapa de polimerización precedente del polímero antes de introducirlo en la etapa de polimerización posterior. Esto se hace preferentemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a otra.

40 El catalizador se puede transferir en la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica.

La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (A), en la primera zona de polimerización se realiza preferentemente en suspensión. Entonces se suspenden en el hidrocarburo fluido las partículas de
45 polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactantes del fluido en las partículas.

La polimerización tiene lugar normalmente en un diluyente inerte, normalmente un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos y el diluyente preferido es propano.

El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser desde 2 hasta aproximadamente 50 % por mol, preferentemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 % por mol y en particular desde
55 aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12 % por mol.

La temperatura en la polimerización en suspensión es normalmente desde 50 hasta 115 °C, preferentemente desde 60 hasta 110 °C y en particular desde 70 hasta 100 °C. La presión es desde 1 hasta 150 bar, preferentemente desde 10 hasta 100 bar.

60 La polimerización en suspensión se puede realizar en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión. Dichos reactores incluyen un reactor de tanque con agitación continuo y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en el reactor de bucle. En dichos reactores, la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle se conocen generalmente en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos de patente US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

Es algunas veces ventajoso realizar la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión crítica de la mezcla fluida. Dicha operación se describe en el documento de patente US-A-5391654. En dicha operación, la temperatura es normalmente desde 85 hasta 110 °C, preferentemente desde 90 hasta 105 °C y la presión es desde 40 hasta 150 bar, preferentemente desde 50 hasta 100 bar.

La suspensión se puede retirar del reactor ya sea continua o intermitentemente. Una forma preferida de retirada intermitente es el uso de ramas de decantación donde se deja que la suspensión se concentre antes de retirar un lote de la suspensión concentrada del reactor. La retirada continua se combina ventajosamente con un método adecuado de concentración, por ejemplo, como se desvela en los documentos de patente EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

Se puede alimentar hidrógeno en el reactor para controlar el peso molecular del polímero como se conoce en la técnica. Además, se añaden uno o más comonómeros de alfa-olefina en el reactor, por ejemplo, para controlar la densidad del producto de polímero. La cantidad real de dichas alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del catalizador que se usa y del índice de fusión deseado (o peso molecular) y densidad (o contenido de comonómero) del polímero resultante.

La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (B), en la segunda zona de polimerización se realiza preferentemente en fase gaseosa, preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor fluidizado de lecho rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización se realiza más preferentemente en un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, en donde el etileno se polimeriza junto con al menos un comonómero en presencia de un catalizador de polimerización y, preferentemente en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización que comprende el componente de polímero de etileno (A) en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor normalmente contiene un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de un agente de fluidización.

El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, comonómero(s) eventual(es), controladores del crecimiento de la cadena o agentes de transferencia de cadenas eventuales, tales como hidrógeno, y gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Se puede añadir continuamente uno o más de los componentes anteriormente mencionados en el gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por la reacción o la retirada de producto.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser más alta que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de otro modo no ocurriría la fluidización. Por otra parte, la velocidad del gas debe ser más baja que la velocidad de aparición de transporte neumático, ya que de otro modo todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. El gas se calienta por el calor de reacción de polimerización.

Se retira el gas de fluidización sin reaccionar de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a aquella en el lecho para prevenir que se caliente el lecho debido a la reacción. También es posible enfriar el gas hasta una temperatura donde una parte de él condense, como se conoce bien en la técnica.

Entonces se comprime el gas y se recircula en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor se introducen reactantes frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas por la reacción y la retirada de producto. Generalmente se conoce analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener la composición constante. La composición real se determina por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

El catalizador se puede introducir en el reactor de diversas formas, ya sea continuamente o intermitentemente. Si el reactor en fase gaseosa es una parte de una cascada de reactores, el catalizador se dispersa normalmente dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización precedente. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor en fase gaseosa como se desvela en los documentos de patente EPA-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente si el reactor precedente es un reactor en suspensión es ventajoso alimentar la suspensión directamente en el lecho fluidizado del reactor en fase gaseosa como se desvela en los documentos de patente EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

También se pueden introducir agente(s) antiestático(s), tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes, en el reactor en fase gaseosa si se necesita. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado.

Normalmente, el reactor de polimerización de lecho fluidizado funciona a una temperatura dentro del intervalo de desde 50 hasta 100 °C, preferentemente desde 65 hasta 90 °C. La presión es adecuadamente desde 10 hasta 40 bar, preferentemente desde 15 hasta 30 bar.

El producto polimérico se puede retirar del reactor en fase gaseosa ya sea continuamente o intermitentemente.

La polimerización de al menos el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) en la primera y segunda zonas de polimerización pueden ir precedida por una etapa de prepolimerización. El fin de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una baja temperatura y/o una baja concentración de monómero. Por la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización se pueden realizar en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la prepolimerización se realiza en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle. La prepolimerización se realiza entonces preferentemente en un diluyente inerte, preferentemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos.

La temperatura en la etapa de prepolimerización es normalmente desde 0 hasta 90 °C, preferentemente desde 20 hasta 80 °C y más preferentemente desde 40 hasta 70 °C.

La presión no es crítica y es normalmente desde 1 hasta 150 bar, preferentemente desde 10 hasta 100 bar.

Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente a la etapa de prepolimerización. Preferentemente, el producto de reacción de la etapa de prepolimerización se introduce entonces a la primera zona de polimerización. El componente de prepolímero se calcula con respecto a la cantidad del componente que se produce en la primera etapa de polimerización real después de la etapa de prepolimerización, preferentemente con respecto a la cantidad del componente de polímero de etileno (A).

Está dentro del conocimiento de un experto adaptar las condiciones de polimerización en cada etapa, así como las corrientes de alimentación y los tiempos de residencia para obtener el polímero de etileno multimodal (a) reivindicado.

El polietileno multimodal (a) que comprende al menos, y preferentemente únicamente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) obtenidos de la segunda zona de polimerización, que preferentemente es un reactor en fase gaseosa como se ha descrito anteriormente, se somete al tratamiento post-reactor convencional para retirar, entre otros, los componentes sin reaccionar.

A partir de aquí, normalmente, el polietileno (a) se puede someter a la etapa (i) del proceso de la invención como se obtiene del tratamiento post-reactor anterior o se peletiza primero en una prensa extrusora de un modo convencional y entonces se someten las pellas a dicha etapa (i).

PE (b)

PE (b) tiene preferentemente un SHI (2,7/210) de 10 a 400, preferentemente 15 a 300, preferentemente 17 a 250.

PE (b) tiene preferentemente una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 6 g/10 min, preferentemente MFR₂ de 0,1 a 5, preferentemente de 0,2 a 4, g/10 min.

PE (b) tiene preferentemente una densidad de 915 a 940, preferentemente 915 a 935, kg/m³.

El PE (b) se selecciona preferentemente de un polietileno de baja densidad producido en presencia de un iniciador(es) de radicales (LDPE) o un polietileno de baja densidad lineal producido usando un catalizador de Ziegler Natta (znLLDPE), más preferentemente el PE que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) es un LDPE. El LDPE es preferentemente un homopolímero de LDPE.

El LDPE, preferentemente homopolímero de LDPE, tiene preferentemente un SHI (2,7/210) de 30 a 400, preferentemente 35 a 300, más preferentemente 40 a 250.

El LDPE se puede producir polimerizando etileno en un proceso a alta presión (HP) usando polimerización por radicales libres en presencia de uno o más iniciador(es) y opcionalmente usando un agente de transferencia de cadenas (CTA) para controlar la MFR del polímero. El reactor de HP puede ser, por ejemplo, un reactor tubular o de autoclave bien conocido o una mezcla de los mismos. Se conocen bien y se describe en la bibliografía la polimerización de alta presión (HP) y el ajuste de condiciones de proceso para adaptar adicionalmente las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada, y se puede usar fácilmente por un experto. Las temperaturas de polimerización adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente desde 80 hasta 350 °C, y la presión desde 70 MPa, preferentemente 100 hasta 400 MPa, más preferentemente desde 100 hasta 350 MPa. La polimerización a alta presión se realiza generalmente a presiones de 100 a 400 MPa y a temperaturas de 80 a 350 °C. Dichos procesos se conocen bien y están bien documentados en la bibliografía y se describirán más después más adelante. Más detalles de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales de alta presión se pueden encontrar, entre otros, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene:

High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann y F.-O. Mähling pp. 7181-7184.

El znPE se puede producir como se ha descrito anteriormente para el ssPE, excepto que se usa un catalizador de Ziegler Natta, que tiene un significado bien conocido, en lugar de un catalizador de sitio único. El catalizador de Ziegler Natta puede ser cualquier catalizador de Ziegler Natta convencional para producir el polietileno. Se hace referencia, sin limitación a, los documentos de patente WO 2004/055068 y WO 2004/055069 de Borealis y al documento de patente EP 0 810 235.

El uso de PE (b)

El uso comprende preferentemente un proceso que comprende las etapas de:

(i) someter en una prensa extrusora de doble husillo

(a) 60 a 99, preferentemente 60 a 98, preferentemente 70 a 95, preferentemente 75 a 95 % en peso de un polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE) y que tiene una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 7 g/10 min;

(b) 1 a 40, preferentemente 2 a 40, preferentemente 5 a 30, preferentemente 5 a 25 % en peso de un polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (cuando se mide como se ha descrito anteriormente en Métodos de determinación) (PE); basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de ssPE (a) y PE (b);

y
(c) opcionalmente aditivos;

(ii) mezclar el fundido de los componentes (a) a (c) en la prensa extrusora de doble husillo para formar una mezcla fundida de la composición de polímero;

(iii) proporcionar la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida; y

como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, que incluye las realizaciones preferibles de los componentes.

Métodos de determinación

A menos que se establezca de otro modo en la descripción o en la parte experimental, se usaron los siguientes métodos para las determinaciones de propiedades de la composición de polímero, polímero polar y/o cualquier preparación de muestras de los mismos como se especifica en el texto o la parte experimental.

Velocidad de flujo del fundido

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alta sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 190 °C para polietileno. La MFR se puede determinar a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

Se midió la densidad del polímero según ASTM; D792, Método B (densidad por equilibrio a 23 °C) en el espécimen moldeado por compresión preparado según EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se da en kg/m³.

Contenido de comonómeros:

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

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

Se registraron los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funcionaba a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de centrifugación de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado por ¹³C a 150 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se embutieron aproximadamente 200 mg de material en un rotor de MAS de circonia de 7 mm de diámetro externo y se centrifugó a 4 kHz. Esta puesta a punto se eligió principalmente para la alta sensibilidad necesaria para la rápida identificación y cuantificación precisa {klimke06, parkinson07, castignolles09}. Se empleó excitación convencional de un solo pulso utilizando NOE a retardos de recirculación cortos {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT {fillip05, griffin07}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectros.

Se procesaron los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades

cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la señal de metileno a granel (δ^+) a 30,00 ppm.

5 Se cuantificó la cantidad de etileno usando la integral de los sitios de metileno (δ^+) a 30,00 ppm que representan el número de sitios de información por monómero:

$$E = I_{\delta^+} / 2$$

10 Se corrige la presencia de unidades de comonomero aisladas basándose en el número de unidades de comonomero aisladas presentes:

$$E_{total} = E + (3*B + 2*H) / 2$$

15 donde B y H se definen para sus comonomeros respectivos. Se realiza de un modo similar la corrección para la incorporación de comonomeros consecutivos y no consecutivos, cuando están presentes. Se observaron las señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno y la fracción de comonomero calculada como la fracción de 1-buteno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero:

$$fB_{total} = (B_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

20 Se cuantificó la cantidad de 1-buteno aislado incorporado en secuencias de EEBEE usando la integral de los sitios α -B2 a 38,3 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$B = I_{\alpha B2}$$

25 Se cuantificó la cantidad consecutivamente incorporada de 1-buteno en secuencias de EEBBEE usando la integral del sitio $\alpha\alpha$ B2B2 a 39,4 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

30 Se cuantificó la cantidad no consecutivamente incorporada de 1-buteno en secuencias de EEBEBEE usando la integral del sitio $\beta\beta$ B2B2 a 24,7 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

35 Debido al solapamiento de los sitios α B2 y β B2B2 de 1-buteno aislado (EEBEE) y no consecutivamente incorporado (EEBEBEE), respectivamente, se corrige la cantidad total de incorporación de 1-buteno aislado basándose en la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente:

$$B = I_{\alpha B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

40 Se calculó el contenido de 1-buteno total basándose en la suma de 1-buteno aislado, consecutivo y no consecutivamente incorporado:

$$B_{total} = B + BB + BEB$$

45 Entonces se calculó la fracción molar total de 1-buteno en el polímero como:

$$fB = (B_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

50 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno y se calculó la fracción de comonomero calculada como la fracción de 1-hexeno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero:

$$fH_{total} = (H_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

55 Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de EEHEE usando la integral de los sitios α -B4 a 39,9 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$H = I_{\alpha B4}$$

60 Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno consecutivamente incorporado en secuencias de EEHHHEE usando la integral del sitio $\alpha\alpha$ B4B4 a 40,5 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$$

Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno no consecutivamente incorporado en secuencias de EEHEHEE usando la integral del sitio $\beta\beta B_4B_4$ a 24,7 ppm que representa el número de sitios de información por comonomero:

$$HEH = 2 * I_{\beta\beta B_4B_4}$$

5

Entonces se calculó la fracción molar total de 1-hexeno en el polímero como:

$$f_H = (H_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

10 Se calcula el porcentaje en moles de incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$\begin{aligned} B [\% \text{ en moles}] &= 100 * f_B \\ H [\% \text{ en moles}] &= 100 * f_H \end{aligned}$$

15 El porcentaje en peso de incorporación de comonomero se calcula a partir de la fracción molar:

$$\begin{aligned} B [\% \text{ en peso}] &= 100 * (f_B * 56,11) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05)) \\ H [\% \text{ en peso}] &= 100 * (f_H * 84,16) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05)) \end{aligned}$$

20 Referencias:

klimke06

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

25 parkinson07

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

pollard04

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

30 filip05

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

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198

castignolles09

35 Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373 busico01

Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443

busico97

Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251

zhou07

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

busico07

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

45 resconi00

Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253

Determinación del contenido de geles:

50 Recuento de gel:

Se extruye una muestra de película colada de aproximadamente 70 μm de espesor y examina con una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada), procesador de imágenes y software de evaluación (instrumento: OCS-FSA100, proveedor OCS GmbH (Optical Control Systems)). Se miden los defectos de la película y se clasifican según su tamaño (dimensión más larga).

5

Preparación de películas coladas, parámetros de extrusión:

60

1. Salida 25 ± 4 g/min

2. Perfil de temperatura de la prensa extrusora: 230-230-230-220-210 (temp de fusión 223 °C)

3. Espesor de película de aproximadamente 70 μm

4. Temperatura del rodillo de enfriamiento 65-75 °C

5. No se necesita cuchilla de aire

65

Datos técnicos para la prensa extrusora:

1. Tipo de husillo: 3 zonas, nitrado
2. Diámetro de husillo: 30 mm
3. Longitud del husillo: 25D
4. Zona de alimentación: 10D
5. Zona de compresión: 4D
6. Boquilla 150 mm

Se clasificaron los defectos según el tamaño (μm)/ m^2 :

- 100-299
 - 300-599
 - 600-999
 - >999
- F+I: Marcas de flujo (=puntas de flecha y otros defectos de flujo distintos de los geles)

Propiedades reológicas:

Mediciones de cizallamiento dinámico (mediciones de barrido de frecuencia)

La caracterización de fundidos de polímero por mediciones de cizallamiento dinámico cumple las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de esfuerzo controlado Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión usando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Se hicieron los ensayos de cizallamiento oscilatorio a 190 °C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0,0154 y 500 rad/s y estableciendo un hueco de 1,2 mm.

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

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

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de esfuerzo sinusoidal resultante puede ir dada por

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

donde σ_0 , y γ_0 son la amplitud de esfuerzo y deformación, respectivamente; ω es la frecuencia angular; δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la respuesta de deformación y de esfuerzo aplicado); t es el tiempo.

Los resultados de las pruebas dinámicas se expresan normalmente por medio de varias funciones reológicas diferentes, concretamente el módulo de almacenamiento por cizallamiento, G' , el módulo de pérdida por cizallamiento, G'' , el módulo de cizallamiento complejo, G^* , la viscosidad por cizallamiento compleja, η^* , la viscosidad por cizallamiento dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad por cizallamiento compleja, η'' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, que se pueden expresar del siguiente modo:

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

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

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

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

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

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

Además, las funciones reológicas anteriormente mencionadas también pueden determinar otros parámetros reológicos tales como el denominado índice de elasticidad $El(x)$. El índice de elasticidad $El(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' , determinado para un valor del módulo de pérdida, G'' , de x kPa y se puede describir por la ecuación 9.

$$EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) [\text{Pa}] \quad (9)$$

Por ejemplo, $EI(5 \text{ kPa})$ se define por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado para un valor de G'' igual a 5 kPa.

La determinación de los denominados índices de fluidización por cizallamiento se hace como se describe en la ecuación 10.

$$SHI(x/y) = \frac{\text{Eta para } (G'' = x \text{ kPa})}{\text{Eta para } (G'' = y \text{ kPa})} [\text{Pa}] \quad (10)$$

Por ejemplo, $SHI_{(2,7/210)}$ se define por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada para un valor de G^* igual a 2,7 kPa, dividida entre el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada para un valor de G^* igual a 210 kPa.

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

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

Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación de un único punto, como se define por el software Resoplas. En situaciones para las que no se alcanzó experimentalmente un valor de G^* dado, el valor se determina por medio de una extrapolación, usando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos (interpolación o extrapolación), se aplicó la opción de Rheoplus "*Interpolate y-values to x-values from parameter*" y "*logarithmic interpolation type*".

Se observa en el presente documento que en la presente composición inventiva de polímero no existe necesidad de determinar el valor G^* por medio de extrapolación, puesto que G^* igual a 2,7 kPa y G^* igual a 210 kPa están dentro del intervalo de frecuencia de 0,05 a 300 rad/s.

Referencias:

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

[2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, 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, pp. 701-754, 1998.

Parte experimental

Preparación de los ejemplos

Ejemplo 1: Polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (a) (=ssPE (a)) de la composición de polímero de la invención, denominado más adelante en las tablas SSPE1

Ejemplo de cat.: Preparación de catalizador

Se combinaron 130 gramos de un complejo de metalloceno-dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio (IV) (CAS N° 151840-68-5) y 9,67 kg de una solución al 30 % de metilalumoxano comercial (MAO) en tolueno y se añadieron 3,18 kg de tolueno purificado seco. La solución compleja así obtenida se añadió sobre 17 kg de soporte de sílice Sylopol 55 SJ (suministrado por Grace) por pulverización uniforme muy lenta durante 2 horas. La temperatura se mantuvo por debajo de 30 °C. La mezcla se dejó reaccionar durante 3 horas después de la adición del complejo a 30 °C.

Polimerización de SSPE1:

Prepolimerización: Se hizo funcionar un reactor de bucle que tenía un volumen de 50 dm³ a una temperatura de 60 °C y una presión de 65 bar. En el reactor se introdujeron 2,5 kg/h de etileno, 30 kg/h de diluyente de propano y 50 g/h de 1-buteno. También se introdujeron 15 g/h de catalizador del Ejemplo de cat. en el reactor. La tasa de producción de polímero fue aproximadamente 2 kg/h.

Polimerización:

Se extrajo intermitentemente la suspensión del reactor y se dirigió dentro de un reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y que operaba a 85 °C de temperatura y 64 bar de presión. En el reactor se añadieron adicionalmente 27 kg/h de propano y etileno junto con comonomero de 1-buteno e hidrógeno de manera que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fuera 5 % en moles, la relación molar entre hidrógeno y etileno fuera 0,3 mol/kmol y la relación entre 1-buteno y etileno fuera 100 mol/kmol. La tasa de producción de copolímero de etileno que tenía un índice de fusión MFR₂ de 6 g/10 min, contenido de comonomero de 1-buteno de 0,7 % en moles y densidad de 940 kg/m³ fue 44 kg/h.

Se extrajo intermitentemente la suspensión del reactor de bucle usando ramas de decantación y se dirigió a un recipiente de expansión súbita operado a una temperatura de 50 °C y una presión de 3 bar. A partir de aquí, el polímero se dirigió a un reactor de fase gaseosa (GPR) operado a una presión de 20 bar y una temperatura de 75 °C. Se añadieron etileno adicional, comonomero de 1-hexeno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno de manera que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fuera 33 % en moles, la relación entre hidrógeno y etileno fuera 0,3 mol/kmol y la relación entre 1-hexeno y etileno fuera 42 mol/kmol. La tasa de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue 61 kg/h y así la tasa de retirada de polímero total del reactor de fase gaseosa fue 105 kg/h. El polímero tuvo un índice de fusión MFR₂ de 1,3 g/10 min, contenido de comonomero total de 2,8 % en moles y una densidad de 919 kg/m³. La fracción de producción (% de componentes de bucle/% de GPR) fue 42/58. Se calculó la cantidad de producto de prepolimerización con respecto a la cantidad del producto de bucle.

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de polímero de SSPE1		
Condiciones de polimerización y propiedades de polímero	Unidad	Ejemplo inv. 1
Prepolimerización		
H ₂ /C ₂ de bucle	mol/kmol	0,3
C ₄ /C ₂ de bucle	mol/kmol	100
MFR ₂ de bucle	g/10 min	6
Densidad de bucle	kg/m ³	940
H ₂ /C ₂ de GPR	mol/kmol	0,3
C ₆ /C ₂ de GPR	mol/kmol	42
MFR ₂ de GPR (calculado)	g/10 min	0,6
Fraccionamiento de producción (Bucle/GPR)	% en peso / % en peso	42/58
MFR ₂ final	g/10 min	1,3
Densidad final	kg/m ³	919

Ejemplo 2: ssPE (2) denominado a continuación SSPE2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se adaptaron las condiciones de polimerización de una manera conocida para dar como resultado SSPE2, que tiene MFR₂=1,6 y densidad 918 kg/m³. Se seleccionó un lote de SSPE2 con alto nivel de gel (debido a alteración en la producción) para el ensayo de flexión.

Polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (b) (=PE (b)), denominado en las siguientes tablas LDPE (MI=0,3), LDPE (MI=2,2) o znLLDPE

LDPE (MI=0,3), homopolímero de polietileno de baja densidad comercialmente disponible producido en un reactor de autoclave de alta presión, suministrado por Borealis con el nombre comercial FA3221 (densidad 922 kg/m³, MFR₂ 0,3 g/10 min y SHI (2,7/210) 186.

LDPE (MI=2,2), homopolímero de polietileno de baja densidad comercialmente disponible producido en un reactor de autoclave de alta presión, suministrado por Borealis con el nombre comercial FA6220 (densidad 922 kg/m³, MFR₂ 2,2 g/10 min y SHI (2,7/210) 66.

znLLDPE, LLDPE comercialmente disponible producido usando un catalizador de Ziegler Natta convencional, suministrado por Borealis con el nombre comercial FX1001 (densidad 931 kg/m³, MFR₅ 0,9 y SHI (2,7/210) 27).

Combinación de las composiciones de polímero de la invención (proceso de la invención):

Se sometieron el componente de ssPE (a) solo (referencia), componente de PE (b) solo (referencia) o ambos ssPE (a) en una cantidad de 90, 80 o 70 % en peso y PE (b), respectivamente, en cantidades de 10, 20 o 30 % en peso (cantidad combinada de ssPE (a) y PE (b) que asciende a 100 % en peso), como se identifica a continuación y en las tablas, junto con 2400 ppm de aditivo comercial Irganox B561 a una prensa extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIMP90. Entonces se mezcló fundida la mezcla obtenida (combinó) bajo una atmósfera de nitrógeno y se peletizó en forma de pella. La prensa extrusora tuvo dos zonas de mezcla, tiempo de residencia de 1 minuto de manera que SEI fuera 220-230 kWh/kg y la temperatura del fundido 240-250 °C.

Resultados de mezcla de SSPE1 con LDPEs:

Tabla 1: Contenidos de gel medidos para SSPE1 y para mezclas de SSPE1 con LDPEs

	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²					MFR2	SHI	G'
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I	g/10 min	2,7/210 kPa	5 kPa
SSPE1 (100 %) referencia	598	106	13	2	8	1,3	3	550
SSPE1 + 10 % de LDPE (MI=0,3)	540	66	6	0	4	1,1	4	944
SSPE1 + 20 % de LDPE (MI=0,3)	289	26	2	0	4	0,9	6	1340
SSPE1 + 10 % de LDPE (MI=2,2)	338	35	5	1	3	1,3	4	784
SSPE1 + 20 % de LDPE (MI=2,2)	422	41	2	1	3	1,1	5	994

5

Tabla 2: Contenidos de gel medidos de LDPEs usados para las mezclas

	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²					SHI	G'
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I	2,7/210 kPa	5 kPa
LDPE (MI=0,3, D=922)	616	99	3	0	7	186	3170
LDPE (MI=2,2, D=922)	941	164	5	1	7	66	2500

La mezcla del fundido de dos polímeros diferentes conduce normalmente a una mezcla que tiene mayor contenido de geles que el contenido de geles de dicha mezcla que sería esperado del cálculo (= calculado a partir de la formulación lineal (I)) basado en la participación y el recuento de gel de componentes individuales. El motivo del mayor contenido de geles real es la mezcla incompleta de los componentes.

10

El cálculo del recuento de gel "más bajo esperado" de la mezcla según la fórmula lineal (I) fue del siguiente modo:

15 $[\text{fracción ponderal de SSPE}] \cdot [\text{geles de SSPE}] + [\text{fracción ponderal de LDPE}] \cdot [\text{geles de LDPE}]$ (I)

(valores calculados en la Tabla 3).

Tabla 3: Contenidos de gel "más bajos esperados" basados en el cálculo según la fórmula lineal (I):

20 $[\text{Fracción ponderal de SSPE}] \cdot [\text{geles de SSPE}] + [\text{fracción ponderal de LDPE}] \cdot [\text{geles de LDPE}]$ (I)

	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²				
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I
SSPE1 (100 %) referencia	598	106	13	2	8
SSPE1 + 10 % de LDPE (MI=0,3)	600	105	12	2	8
SSPE1 + 20 % de LDPE (MI=0,3)	667	118	11	2	8
SSPE1 + 10 % de LDPE (MI=2,2)	632	112	12	2	8
SSPE1 + 20 % de LDPE (MI=2,2)	667	118	11	2	8

Basándose en los resultados anteriores, los contenidos de geles de las mezclas de SSPE1+LDPE (Tabla 1) son sorprendentemente más bajos que los contenidos de geles "más bajos esperados" calculados (Tabla 3).

25 Resultados de mezcla SSPE2 con LDPEs:

Tabla 4 Contenidos de geles medidos para SSPE2 y para mezclas con LDPEs

	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²					MFR2	SHI	G'
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I	g/10 min	2,7/210 kPa	5 kPa
SSPE2 (100 %) referencia	6254	815	36	2	26	1,6	3	525
SSPE2 + 10 % de LDPE (MI=0,3)	3287	435	31	1	4	1,3	4	918
SSPE2 + 20 % de LDPE (MI=0,3)	2408	318	24	0	5	1,2	6	1320
SSPE2 + 10 % de LDPE (MI=2,2)	3597	491	29	1	7	1,5	4	765
SSPE2 + 20 % de LDPE (MI=2,2)	2854	353	28	1	3	1,4	5	985
SSPE2 + 30 % de LDPE (MI=2,2)	2311	285	20	1	3	1,4	6	1210

Tabla 5: Contenidos de geles medidos para LDPEs usados para mezclas

	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²					SHI	G'
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I		
LDPE (MI=0,3, D=922)	616	99	3	0	7	186	3170
LDPE (MI=2,2, D=922)	941	164	5	1	7	66	2500

Tabla 6: Contenido de geles "más bajo esperado" basado en el cálculo según la fórmula lineal (I):

[fracción ponderal de SSPE] * [geles de SSPE] + [fracción ponderal de LDPE] * [geles de LDPE] (I)						
	Geles (μm) y marcas de flujo, pcs/m ²					
	100-299	300-599	600-999	>999	F+I	
SSPE2 (100 %) referencia	6254	815	36	2	26	
SSPE2 + 10 % de LDPE (MI=0,3)	5690	743	33	2	24	
SSPE2 + 20 % de LDPE (MI=0,3)	5126	672	29	2	23	
SSPE2 + 10 % de LDPE (MI=2,2)	5723	750	33	2	25	
SSPE2 + 20 % de LDPE (MI=2,2)	5191	685	30	2	23	
SSPE2 + 30 % de LDPE (MI=2,2)	4660	620	27	2	21	

5 Basándose en los resultados anteriores, los contenidos de geles de mezclas de SSPE2+LDPE (Tabla 4) son sorprendentemente más bajos que los contenidos de geles calculados "más bajos esperados" (Tabla 6) como se puede apreciar también en las Figuras 1-4. Las Figuras 1-4 ilustran los contenidos de geles medidos y calculados "más bajos esperados" de las mezclas de SSPE2 + LDPE en categorías de diferente tamaño. Se puede observar de

10 los resultados de mezcla medidos de tanto las resinas de SSPE1 de bajo contenido de geles como de SSPE2 de alto contenido de geles que con el proceso de mezcla de los geles de la invención se puede reducir más de lo que cabría esperar del cálculo de "más bajo esperado". En las figuras, "más bajo esperado" se indica como líneas discontinuas ----- y, respectivamente, -- -- --.

15 Resultados de mezcla de SSPE1 con ZNLLDPE:

Tabla 7: Contenidos de geles medidos para SSPE1 y para la mezcla con LLDPE de Ziegler-Natta (FX1001)

	Geles, pcs/m ²	MFR2	SHI	G'
	>999 μm	g/10 min	2,7/210 kPa	5 kPa
SSPE1 (100 %) referencia	2	1,3	3	515
SSPE1 + 10 % de ZNLLDPE	0	1,1	4	870

Tabla 8: Contenidos de geles medidos para ZNLLDPE usados para la mezcla

	Geles, pcs/m ²	MFR2	SHI	G'
	>999 μm	g/10 min	2,7/210 kPa	5 kPa
ZNLLDPE (MI=0,2, D=931)	0	0,2	27	2000

Tabla 9: Contenido de geles "más bajo esperado" basado en el cálculo según la fórmula lineal (I):
[fracción ponderal de SSPE] * [geles de SSPE] + [fracción ponderal de ZNLLDPE] * [geles de ZNLLDPE] (I)

	Geles, pcs/m ²
	>999 μm
SSPE1 (100 %) referencia	2
SSPE1 + 10% ZNLLDPE	2

25 Basándose en los resultados anteriores (Tabla 7), también se pueden usar ZNLLDPE como PE (b) como componente de mezcla para reducir los geles de ssPE (a).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción por extrusión de una composición de polímero, en donde el proceso comprende las etapas de:

(i) someter en una prensa extrusora de doble husillo

(a) 60 a 99 % en peso de un polietileno multimodal producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE) que tiene una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 7 g/10 min,

(b) 1 a 40 % en peso de un polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (cuando se mide como se describe en la memoria descriptiva en Métodos de determinación) (PE), basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de ssPE (a) y PE (b); y

(c) opcionalmente aditivos;

(ii) mezclar el fundido de los componentes (a) a (c) en la prensa extrusora de doble husillo para formar una mezcla fundida de la composición de polímero; y

(iii) proporcionar la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el husillo doble se selecciona de una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria o contrarrotatoria.

3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el husillo doble tiene una o más, en cualquier orden, preferentemente todas, de las siguientes propiedades:

- La entrada de energía (SEI) es de aproximadamente 120 hasta 400, preferentemente de 130 hasta aproximadamente 400 kWh/tonelada de polímero,

- Tiempo de residencia de 0,2 a 5 min, y/o

- El husillo comprende al menos una zona de mezcla.

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la forma sólida de composición de polímero en la etapa (iii) se proporciona como un polvo sólido o pellas, preferentemente como pellas sólidas.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso comprende después de la etapa (iii) una etapa adicional de:

(iv) usar la composición de polímero obtenida en forma sólida, preferentemente en forma de pellas sólidas, para producir un artículo, preferentemente una película seleccionada de una película monocapa o multicapa.

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polímero tiene un contenido de geles inferior al contenido de geles del polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE (a)) solo, preferentemente el contenido de geles de la composición de polímero es inferior al calculado a partir de la fórmula lineal (I) basándose en fracciones ponderales y contenidos de geles de ssPE (a) y PE que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) del siguiente modo:

$$\frac{(\text{fracción ponderal de ssPE (a)}) * (\text{contenido de geles de ssPE (a)}) + (\text{fracción ponderal de PE (b)}) * (\text{contenido de geles de ssPE (b)})}{(I)},$$

cuando se mide a partir de una muestra de película colada como se describe en la memoria descriptiva en Métodos de determinación y en donde la fracción ponderal de ssPE (a) y la fracción ponderal de PE (b) ascienden a 1,0.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (i)

- el ssPE (a) se somete en una cantidad del 60 al 98, preferentemente del 70 al 95 % en peso, de un polímero de polietileno; y

- el polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) se somete en una cantidad del 2 al 40, preferentemente del 5 al 30 % en peso.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE (a)) tiene una MFR₂ de 0,5 a 6, g/10 min (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga).

9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE (a)) comprende al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono, más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.

10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) tiene una o más, en cualquier orden, preferentemente todas de las siguientes propiedades:

- una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 6 g/10 min, preferentemente MFR₂ de 0,1 a 5 g/10 min,
- una densidad de 915 a 940 kg/m³, y/o
- un SHI (2,7/210) de 10 a 400, preferentemente de 15 a 300.

5 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE (a)) es un polietileno multimodal, más preferentemente un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, que comprende

- 10 - un componente de polímero de etileno (A) y
 - un componente de polímero de etileno (B) que es diferente del componente de polímero de etileno (A); y

15 en donde el polietileno multimodal ssPE (a) es multimodal al menos con respecto al tipo de comonomero y/o contenido de comonomero, preferentemente en donde el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.

20 12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) se selecciona de un polietileno de baja densidad producido en presencia de un o unos iniciadores de radicales (LDPE) o un polietileno de baja densidad lineal producido usando un catalizador de Ziegler Natta (znLLDPE), más preferentemente el PE que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) es un LDPE.

25 13. El uso de un polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) (cuando se mide como se describe en la memoria descriptiva en Métodos de determinación) para reducir el contenido de geles de un polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación (PE (a));

- 30 - añadiendo del 1 al 40 % en peso del polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) al 60 al 99 % en peso del polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación (ssPE (a)), basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (PE (b)) y el polímero de polietileno producido en presencia de un catalizador de coordinación (PE (a)), en una prensa extrusora;
- 35 - mezclando el fundido de los componentes en la prensa extrusora para formar una mezcla fundida de la composición de polímero; y
- 40 - proporcionando la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida, en donde el polietileno (ssPE (a)) se produce en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE) y tiene una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 7 g/10 min.

14. El uso según la reivindicación 13, en donde el uso comprende un proceso que comprende las etapas de:

(i) someter en una prensa extrusora de doble husillo

- 45 (a) del 60 al 99 % en peso del polietileno producido en presencia de un catalizador de sitio único (ssPE (a)) y que tiene una MFR₂ (según ISO 1133 a 190 °C bajo 2,16 kg de carga) inferior a 7 g/10 min,
- 50 (b) del 1 al 40 % en peso del polietileno que tiene SHI (2,7/210) de al menos 10 (cuando se mide como se describe en la memoria descriptiva en Métodos de determinación) (PE (b)), basado en la cantidad combinada (100 % en peso) de ssPE (a) y PE (b); y
- 55 (c) opcionalmente aditivos;

(ii) mezclar el fundido de los componentes (a) a (c) en una prensa extrusora de doble husillo para formar una mezcla fundida de la composición de polímero; y

(iii) proporcionar la composición de polímero de mezcla fundida obtenida en una forma sólida;

como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-12.

Figura 1

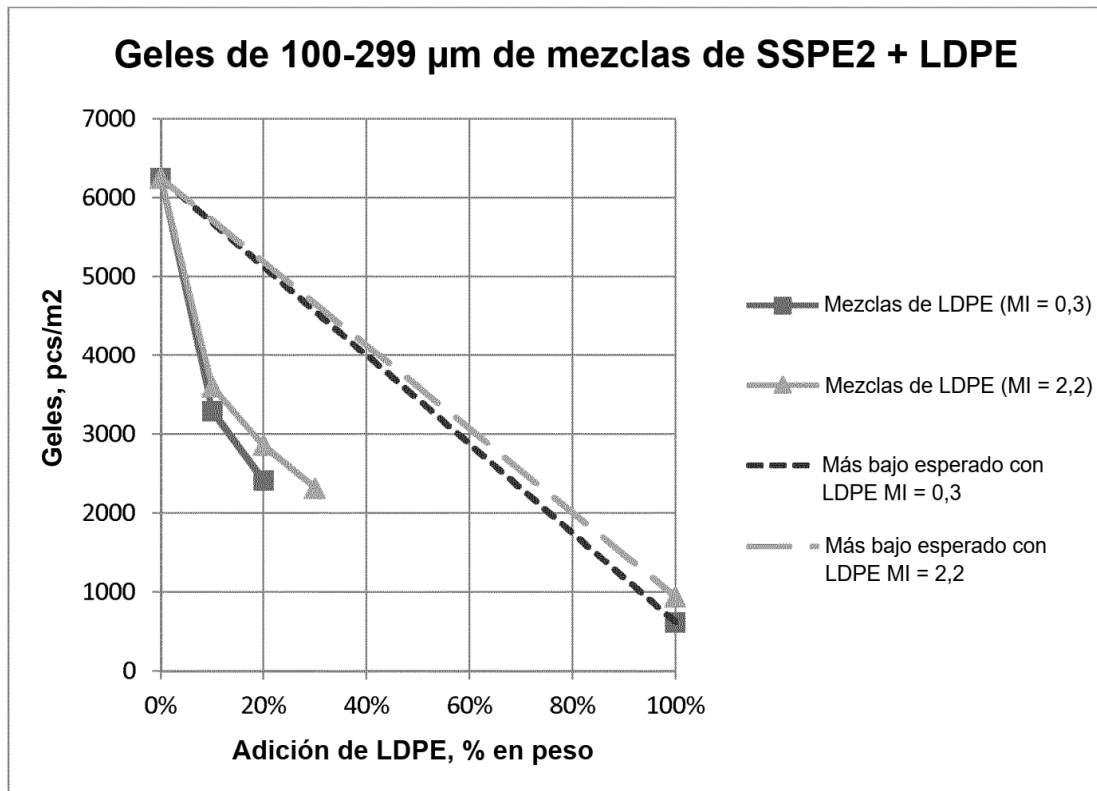


Figura 2

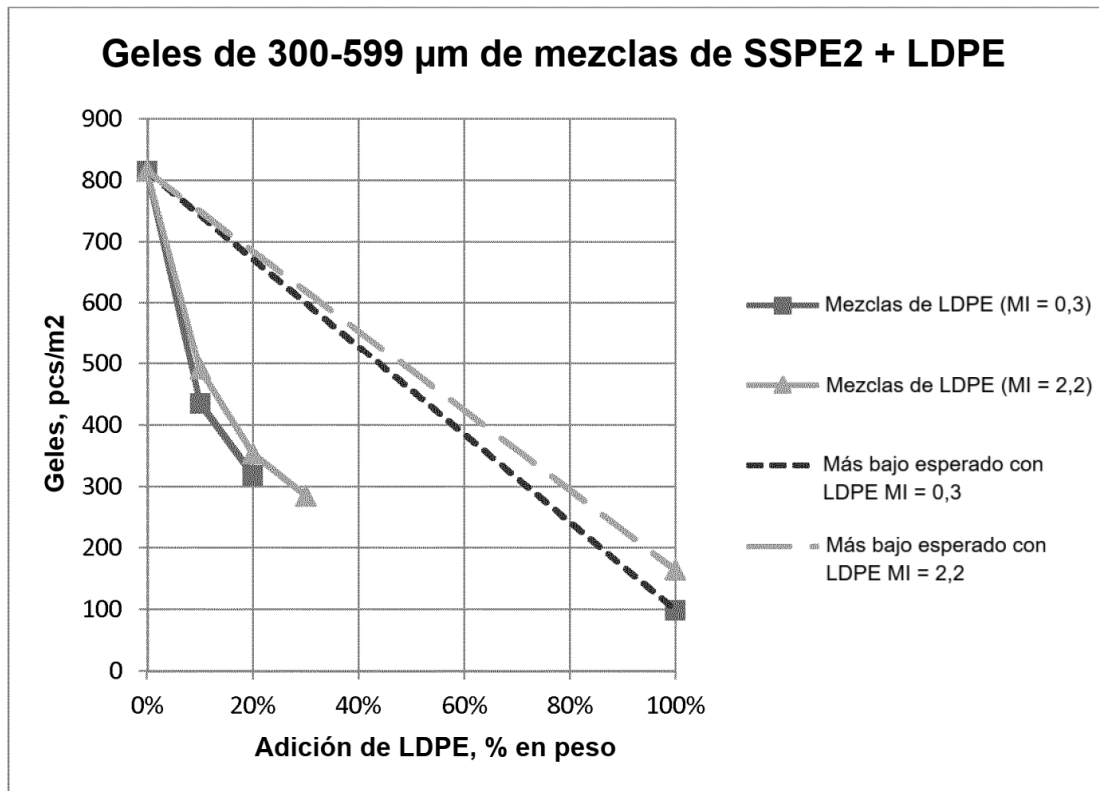


Figura 3

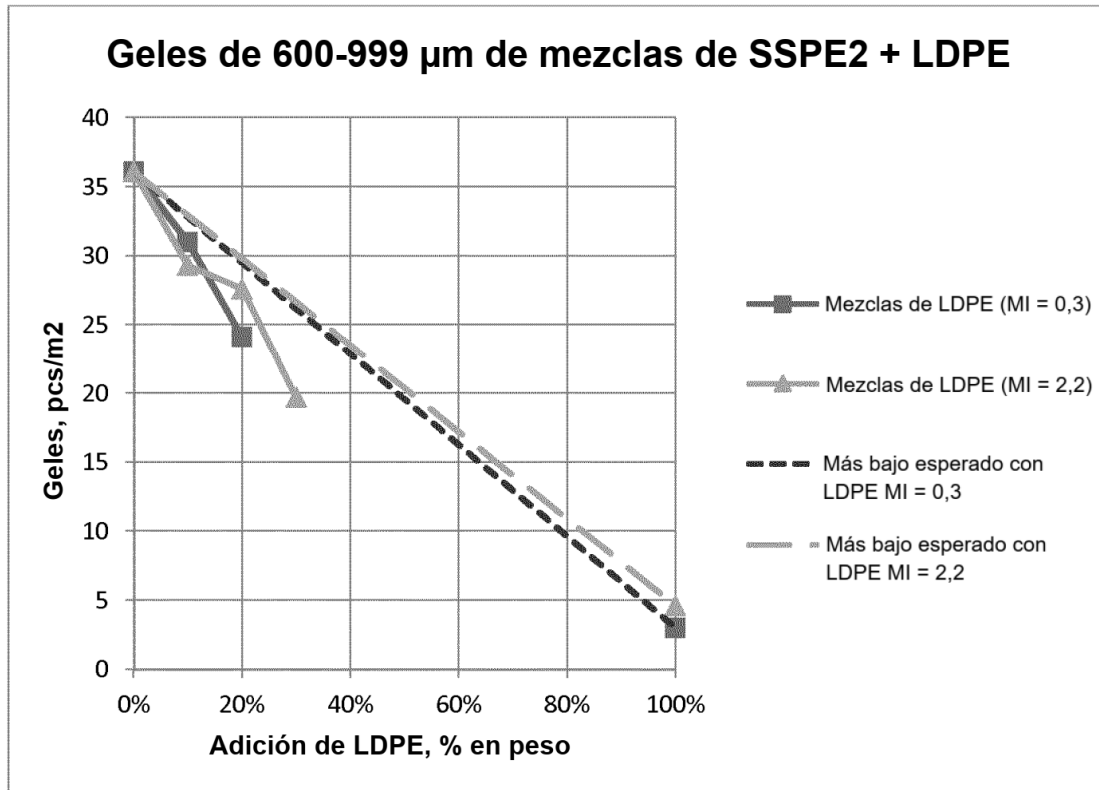


Figura 4

