

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 902**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 210/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2015 PCT/EP2015/074862**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16078879**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015 E 15786930 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3221397**

54 Título: **Composición de polietileno con alta resistencia a la rotura por tensión**

30 Prioridad:

**18.11.2014 US 201462081411 P**

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

**21.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MANNEBACH, GERD;  
MARCZINKE, BERND LOTHAR;  
MEIER, GERHARDUS;  
SCHÜLLER, ULF;  
VITTORIAS, IAKOVOS y  
MAVRIDIS, HARILAOS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 743 902 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

Composición de polietileno con alta resistencia a la rotura por tensión

### Campo de la invención

5 La presente descripción proporciona una composición de polietileno que tiene una densidad de 0,930 a 0,945 g/cm<sup>3</sup> y una alta resistencia al agrietamiento por estrés ambiental. Dicha composición de polietileno puede usarse para preparar membranas, en particular geomembranas.

Las geomembranas se emplean en general para la contención de residuos, aplicaciones de minería o contención y transporte de agua.

### Antecedentes de la invención

10 Se conoce que los materiales de polietileno pueden usarse para producir geomembranas, como se revela en EP2380919A2.

En realidad, los materiales de polietileno con densidad media a alta se caracterizan por un equilibrio adecuado de inercia química, flexibilidad y procesabilidad.

Otro requisito importante para su uso en geomembranas es la Resistencia a la Rotura por Tensión Ambiental (ESCR).

15 Sin embargo, es muy difícil lograr en dichos materiales de polietileno un buen equilibrio entre la ESCR y la procesabilidad.

En realidad, para lograr una buena procesabilidad, particularmente cuando la geomembrana se produce a través de extrusión de película soplada, se requiere una alta resistencia a la fusión, pero un aumento en la resistencia a la fusión se asocia en general con una disminución en la ESCR.

20 Ahora se ha encontrado que, al seleccionar de manera apropiada los pesos moleculares y la estructura molecular de la composición, se logra un equilibrio mejorado entre la resistencia a la fusión que resulta de un mayor endurecimiento por elongación del polímero fundido y la ESCR.

### Compendio de la invención

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

25 1) densidad de 0,930 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,935 a 0,942 g/cm<sup>3</sup>, determinada de conformidad con ISO 1183 a 23°C;

2) relación de MIF/MIP de 10 a menos de 30, en particular de 15 a 28, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con ISO 1133;

30 3) MIF de 3 a 25 g/10 min., preferentemente de 5 a 20 g/10 min., más preferentemente de 5 a 18 g/10min.;

4) Mz mayor o igual a 1.500.000 g/mol, preferentemente mayor o igual a 2.000.000 g/mol, medido por GPC-MALLS (cromatografía de permeación por gel acoplada con dispersión de luz láser);

5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, menor o igual a 0,55, preferentemente menor o igual a 0,50;

35 donde LCBI es la relación entre el radio de giro medio cuadrático medido R<sub>g</sub>, medido mediante GPC-MALLS, y el radio de giro medio cuadrático para un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular a un peso molecular de 1.000.000 g/mol.

6) valores Mw iguales o mayores de 300.000 g/mol.

### Descripción breve de los dibujos

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

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

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

**Descripción detallada de la invención**

- La expresión “composición de polietileno” pretende abarcar, como alternativas, el polímero de etileno simple y la composición polimérica de etileno, en particular una composición de dos o más componentes de polímero de etileno, preferentemente con diferentes pesos moleculares, denominándose también dicha composición polímero “bimodal” o “multimodal” en la técnica pertinente.
- Típicamente la composición de polietileno de la presente invención consiste en o comprende uno o más copolímeros de etileno.
- Todas las características definidas en la presente, que comprenden las características 1) a 5) definidas anteriormente, se refieren a dicho polímero de etileno o composición polimérica de etileno. La adición de otros componentes, como los aditivos empleados normalmente en la técnica, puede modificar una o más de dichas características.
- La relación MIF/MIP proporciona una medida reológica de la distribución de peso molecular.
- Otra medida de la distribución del peso molecular es proporcionada por la relación  $M_{w\_MALLS}/M_{n\_GPC}$ , donde  $M_{w\_MALLS}$  es la masa molar promedio ponderada medida con MALLS acoplado a GPC y  $M_{n\_GPC}$  es la masa molar promedio en número, medida por GPC (cromatografía de permeación en gel), como explicado en los ejemplos.
- Los valores  $M_{MALLS}/M_{n\_GPC}$  preferidos para la composición de polietileno de la presente invención varía de 20 a 35.
- Los valores de  $M_{w\_MALLS}$  son preferiblemente mayores o iguales a 300.000 g/mol, más preferentemente mayores o iguales a 350.000 en particular de 300.000 o 350.000 a 600.000 g/mol.
- Intervalos específicos y preferidos de  $M_z$  para la composición de polietileno de la presente invención son de 1.500.000 a 3.500.000 g/mol, más preferentemente de 2.000.000 a 3.500.000 g/mol
- Además, la composición de polietileno de la presente invención tiene preferentemente al menos una de las siguientes características adicionales.
- MIP: 0,05 – 1,5 g/10 min.;
  - Endurecimiento por elongación a 0,5 s-1, T = 150°C de 0,9 o mayor, en particular de 0,9 a 2;
  - Endurecimiento por elongación a 0,1 s-1, T = 150°C de 0,9 o mayor, en particular de 0,9 a 2,5;
  - Contenido de comonómeros menor o igual a 8% en peso, en particular de un 3 a un 8% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- El comonómero o comonómeros presentes en los copolímeros de etileno generalmente se seleccionan de olefinas que tienen la fórmula  $CH_2=CHR$  donde R es un radical alquilo, lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- Ejemplos específicos son propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1. Un comonómero particularmente preferido es hexeno-1.
- Intervalos específicos y preferidos de LCBI para la composición de polietileno de la presente invención son de 0,55 a 0,30, más preferentemente de 0,50 a 0,30.
- En particular, en una realización preferida, la presente composición comprende:
- A) de un 40 a un 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (se prefiere el copolímero) con una densidad mayor o igual a 0,945 g/cm<sup>3</sup> y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con ISO 1133, de 0,8 – 10 g/10 min.;
  - B) de un 40 a un 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de A), preferentemente menor que 0,5 g/10 min.
- Las cantidades en porcentajes que anteceden se proporcionan con respecto al peso total de A) + B).
- Como se mencionó anteriormente, la presente composición de polietileno puede utilizarse de forma ventajosa en aplicaciones de membrana, particularmente geomembranas.
- En realidad, se caracteriza preferentemente por valores de ESCR, medidos por FNCT 80°C/4 MPa, de 800 h o más alto, más preferiblemente de 1.000 h o más alto, en particular de 800 o 1.000 h a 2.500 h.
- Además, la composición de polietileno de la presente invención puede procesarse por fusión a valores de velocidad de cizalla sorprendentemente altos, aún sin experimentar oscilaciones de presión e inestabilidades de flujo.

Las membranas pueden ser mono- o multicapa, y comprenden la composición de polietileno de la invención en al menos una capa.

Dichas membranas, en particular geomembranas, pueden prepararse con los aparatos y procesos bien conocidos en la técnica relevante, en particular por extrusión plana, extrusión soplada y laminación.

- 5 Es posible producir estructuras de múltiples capas mediante coextrusión, en donde los materiales de polímero que constituyen capas únicas son alimentados a diferentes extrusores y coextruidos uno sobre el otro o extrudir por separado las capas únicas y obtener la estructura de múltiples capas al laminar juntas las capas por medio de calor.

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

El catalizador Ziegler-Natta comprende el producto de la reacción de un compuesto organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos con un compuesto metálico de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica de los elementos (nueva anotación). En particular, el compuesto metálico de transición puede seleccionarse entre los compuestos de Ti, V, Zr, Cr y Hf y preferentemente se soporta en  $MgCl_2$ .

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

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

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

- a) un componente de catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre  $MgCl_2$ ;
- b) un compuesto de organo-Al; y opcionalmente
- c) un compuesto donante de electrones externo  $ED_{ext}$ .

- 25 Entre los compuestos de titanio adecuados están los tetrahaluros o los compuestos de fórmula  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ , en donde  $0 < n < 3$ , X es halógeno, preferiblemente cloro, y  $R^1$  es un grupo de hidrocarburos  $C_1-C_{10}$ . El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

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

- 40 Son particularmente adecuados para la preparación de la composición de polietileno de la presente invención los catalizadores donde el componente de catalizador sólido a) se obtiene al poner en contacto el compuesto de titanio con el  $MgCl_2$ , o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en presencia de un medio inerte, a una temperatura de 130 a 150°C, en particular de 135 a 150°C.

- 45 El contacto con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo una o más veces. También puede llevarse a cabo en presencia de un compuesto donante de electrones. Ejemplos de compuestos donantes de electrones son los mismos proporcionados en la presente más adelante para el compuesto donante de electrones externo  $ED_{ext}$ .

En general el contacto con el compuesto de titanio se lleva a cabo a dichas temperaturas por una duración total de 0,5-2 horas.

- 50 Como se menciona anteriormente, el precursor de  $MgCl_2$  puede utilizarse como compuesto de Mg esencial de partida. Este puede seleccionarse, por ejemplo, entre el compuesto de Mg de fórmula  $MgR'_2$  donde los grupos  $R'$  pueden ser independientemente grupos hidrocarburo  $C_1-C_{20}$  opcionalmente sustituidos, grupos OR, grupos OCOR, cloro, donde R es un grupo hidrocarburo  $C_1-C_{20}$  opcionalmente sustituido, con la condición obvia de que los grupos  $R'$  no sean simultáneamente cloro. También son adecuados como precursores los aductos de Lewis entre  $MgCl_2$  y bases de Lewis

- adecuadas. Una clase particular y preferida está constituida por los aductos  $MgCl_2 (R "OH)_m$  en los que los grupos R" son grupos hidrocarburo C1-C20, preferiblemente grupos alquilo C1-C10, y m es de 0,1 a 6, preferiblemente de 0,5 a 3 y más preferiblemente de 0,5 a 2. Los aductos de este tipo pueden obtenerse generalmente mezclando alcohol y  $MgCl_2$  en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100 - 130°C). Luego, la emulsión se aplaca rápidamente, provocando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 4.469.648, la Patente de los Estados Unidos No. 4.399.054 y el documento WO98/44009. 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.
- 5 Son particularmente interesantes los aductos de  $MgCl_2^*(EtOH)_m$  en los que m es de 0,15 a 1,7 obtenido al someter a los aductos con un contenido más alto de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica llevado a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor anterior. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.
- 10 La desalcoholización también puede llevarse a cabo al poner al aducto en contacto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos de alcohol.
- 15 Generalmente estos aductos desalcoholizados también se caracterizan por una porosidad (medida por el método de mercurio) debido a los poros con radios de hasta 0,1  $\mu m$  que varían de 0,15 a 2,5  $cm^3/g$  preferentemente de 0,25 a 1,5  $cm^3/g$ .
- 20 Al final de esta etapa el sólido se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con solventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar solventes más polares (que tienen, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados.
- 25 Como se menciona anteriormente, dicho componente de catalizador sólido se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción, de conformidad con métodos conocidos, con un componente organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la tabla periódica de los elementos, en particular con un compuesto de Al-alquilo.
- 30 El compuesto de alquilo-Al se selecciona preferentemente entre los compuestos de trialquil aluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$  opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio.
- 35 El compuesto donante de electrones externo  $ED_{ext}$  utilizado opcionalmente para preparar dichos catalizadores Ziegler-Natta se selecciona preferentemente del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y sus mezclas.
- 40 Antes de llevar a cabo la polimerización de etileno para preparar la composición de la presente invención, el catalizador puede polimerizarse de conformidad con técnicas conocidas, mediante la producción de cantidades reducidas de poliolefina, preferentemente polipropileno o polietileno. La cantidad de prepolímero producido puede ser hasta 500 g por g de componente a).
- 45 Se encontró que mediante el uso del catalizador de polimerización descrito anteriormente, la composición de polietileno de la presente invención puede prepararse en un proceso que comprende las siguientes etapas, en cualquier orden:
- a) polimerizar etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;
  - b) copolimerizar etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno menor que la de la etapa a);
- 50 donde en al menos uno de dichos reactores de fase gaseosa las partículas poliméricas en expansión fluyen hacia arriba a través de la primera zona de polimerización (tubo de subida) en condiciones de fluidización o transporte rápido, abandonan el tubo de subida e ingresan a la segunda zona de polimerización (tubo de bajada) a través del cual fluyen hacia abajo por la acción de la gravedad, abandonan dicho tubo de bajada y vuelven a introducirse en el tubo de subida, por lo que se establece una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.
- 55 En la primera zona de polimerización (tubo de subida), las condiciones de fluidización rápida se establecen mediante el suministro de una mezcla gaseosa que comprende una o más olefinas (etileno y comonómeros) a una velocidad mayor que la velocidad de transporte de las partículas poliméricas. La velocidad de dicha mezcla de gas comprende preferentemente entre 0,5 y 15 m/s, preferentemente entre 0,8 y 5 m/s. Los términos "velocidad de transporte" y "condiciones de fluidización rápida" son bien conocidos en la técnica; para una definición, véase, por ejemplo "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, páginas 155 y siguientes, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

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

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

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

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

15 El hidrógeno se introduce en una cantidad que depende del catalizador específico utilizado y, en todo caso, adecuado para obtener en la etapa a) un polímero de etileno con un índice de flujo de fusión MIE de 0,8 a 10 g/10 min. Para obtener el intervalo de MIE anterior, en la etapa a) la relación molar de hidrógeno/ etileno es de forma indicativa de 0,5 a 2,5, la cantidad de monómero de etileno es de un 2 a un 15% en volumen, preferentemente de un 3 a un 10% en volumen, con base en el volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. La porción restante de  
20 mezcla de alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonomeros, si los hubiera. Los gases inertes que son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de nitrógeno o hidrocarburos saturados, donde el más preferido es propano.

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

25 En una realización preferida, el polímero de etileno obtenido en la etapa a) representa de un 40 a un 60% en peso del polímero de etileno total producido en el proceso global, es decir, en el primero y en el segundo reactor conectados en serie.

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

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

A estos efectos, en la etapa b) puede evitarse que la mezcla gaseosa que contiene las partículas poliméricas y proveniente del tubo de subida ingrese total o parcialmente al tubo de bajada, de forma tal de obtener dos zonas de composición de gas diferentes. Esto puede lograrse al introducir una mezcla gaseosa y/o líquida en el tubo de bajada a través de una línea colocada en un punto adecuado del tubo de bajada, preferentemente en la parte superior de  
45 este. Dicha mezcla gaseosa y/o líquida debe tener una composición adecuada, diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el tubo de subida. El flujo de dicha mezcla gaseosa y/o líquida puede regularse de forma tal que se genere un flujo de gas hacia arriba que corra en sentido contrario al flujo de las partículas poliméricas, particularmente en su parte superior, que actúe como una barrera para la mezcla gaseosa atrapada entre las partículas poliméricas que provienen del tubo de subida. En particular, es ventajoso introducir una mezcla con un contenido bajo de hidrógeno  
50 para producir la fracción de polímero de mayor peso molecular en el tubo de bajada. Pueden introducirse uno o más comonomeros en el tubo de bajada de la etapa b), opcionalmente junto con etileno, propano u otros gases inertes.

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

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

5 Dado que las partículas poliméricas continúan reaccionando y no se introduce más comonomero al tubo de subida, la concentración de dicho comonomero disminuye a un intervalo de un 0,1 a un 0,8 % en volumen, en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de subida. En la práctica, el contenido de comonomeros se controla para obtener la densidad deseada de polietileno final. En el tubo de subida de la etapa b) la relación molar de hidrógeno/ etileno se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1, la concentración de etileno está comprendida entre un 5 y un 15% en volumen en base al volumen total de gas presente en dicho tubo de subida. El resto es propano u otros gases inertes.

10 Se proporcionan más detalles sobre el proceso de polimerización descrito anteriormente en el documento WO2005019280.

## EJEMPLOS

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

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

### Densidad

Determinada de conformidad con ISO 1183 a 23°C.

### Determinación de distribución de peso molecular

20 La determinación de las distribuciones de masa molar y el peso molecular promedio numérico medio  $M_n$  se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación por gel a alta temperatura con el uso del método descrito en ISO 16014-1, -2, -4, de 2003. El peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el promedio  $Z M_z$ , así como la relación  $M_w/M_n$  derivada se determinaron por MALLS acoplado con GPC, como se describe a continuación. Las especificaciones de conformidad con las normas ISO mencionadas son las siguientes: Solvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura de aparato y soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo IR-4 de PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), apto para su uso con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente precolumna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 (Showa Denko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Muenchen, Alemania) conectadas en serie. El solvente se destiló al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con un 0,025% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La velocidad de flujo utilizada fue de 1 ml/min., la inyección fue de 500 $\mu$ 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 (PS) monodisperso de Polymer Laboratories (actualmente Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el intervalo de 580g/mol a 11600000g/mol y adicionalmente con hexadecano. La curva de calibración a continuación se adaptó a polietileno (PE) por medio del método de calibración universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., & en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Los parámetros de Mark-Houwink utilizados aquí fueron para PS:  $K_{PS} = 0,000121 \text{ dl/g}$ ,  $a_{PS} = 0.706$  y para PE  $K_{PE} = 0,000406 \text{ dl/g}$ ,  $a_{PE} = 0.725$ , válido en TCB a 135°C. El registro de datos, la calibración y el cálculo se llevaron a cabo utilizando NTGPC\_Control\_V6.02.03 and NTGPC\_V6.4.24 (hs GmbH, HauptstraBe 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania) respectivamente.

### Índice de flujo de fusión

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

### 40 Índice de ramificación de cadena larga (LCBI)

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

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

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

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

5 El radio de giro para cada fracción eluída de la GPC (como se describe anteriormente, pero con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min. y una columna empaquetada con partículas de 30µm) se mide mediante el análisis de dispersión de luz en los diferentes ángulos. Por consiguiente, a partir de esta configuración de MALLS es posible determinar el peso molar M y  $\langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra},M}$  y definir un g' a un M medido = 10<sup>6</sup> 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 los siguientes documentos:

10 Zimm BH, Stockmayer WH (1949) The dimensions of chain molecules containing branches and rings. J Chem Phys 17

Rubinstein M., Colby RH. (2003), Polymer Physics, Oxford University Press

#### Contenido de comonómeros

15 El contenido de comonómeros se determina por medio de IR de conformidad con ASTM D 6248 98, mediante el uso de un espectrómetro FT-IR Tensor 27 de Bruker, calibrado con un modelo quimiométrico para determinar las cadenas laterales de etilo o butilo en PE para buteno o hexano como 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.

#### Resistencia a la rotura por tensión ante degradación ambiental para el ensayo de fluencia (FNCT)

20 La resistencia a la rotura por tensión ambiental de las muestras de polímeros se determina de conformidad 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 (10x10x100 mm) son cortadas mediante el uso de una hoja de afeitar en los cuatro lados de forma perpendicular a la dirección de la tensión. Se utiliza un dispositivo para hacer muescas descrito en M. Fleissner in 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: 10x10 mm<sup>2</sup> - 4 veces el área de corte trapezoidal = 46,24 mm<sup>2</sup> (la sección transversal restante para el proceso de falla/propagación del agrietamiento). La muestra de prueba se carga con una condición estándar sugerida por 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 y 5% de tensioactivo amónico GENAPOL Paste (Clariant CAS 68891-38-3). Se detecta el tiempo hasta la ruptura de la muestra de prueba.

#### Endurecimiento por elongación

35 El endurecimiento por elongación es el aumento de la viscosidad de fusión medida en una elongación uniaxial con un índice de elongación constante en comparación con el valor de viscosidad en estado estable,  $\eta_{E,max}/\eta_s$ . Cuanto más alta es esta relación a tasas de elongación rápidas en un experimento reométrico (típicamente a tasas de elongación de 1s<sup>-1</sup> y 5s<sup>-1</sup>) más estable es el polímero fundido durante el procesamiento, donde están involucradas altas relaciones de elongaciones y reducción, por ejemplo, en recubrimiento por extrusión.

La determinación del endurecimiento por elongación (también denominada endurecimiento por acritud) se llevó a cabo durante una elongación uniaxial, a una tasa de elongación constante y a T = 150°C.

40 Las mediciones se realizaron en un instrumento de reómetro rotacional Physica MCR 301 de AntonPaar, equipado con la herramienta Sentmanant Elongational Rheology (SER). Las mediciones se realizaron a 150°C, después de un tiempo de recocido de 5 min a la temperatura de medición. Las mediciones se repitieron para diferentes especímenes de cada muestra a índices de elongación que varían entre 0,01 s<sup>-1</sup> y 10 s<sup>-1</sup>, típicamente a 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 s<sup>-1</sup>. Para cada medición, se registró una viscosidad de fusión de elongación uniaxial en función del tiempo.

45 Se prepararon especímenes de prueba para la medición de la siguiente manera: La placa se colocó en una prensa y se calentó hasta 200 C, durante 1 min, bajo presión de 25 bar. La placa se colocó en una prensa y se calentó hasta 200 C, durante 1 min, bajo presión de 25 bar. Después de que la temperatura alcanzó los 200 C, la muestra se presionó a 100 bar durante 4 min. Después del final del tiempo de compresión, el material se enfrió a temperatura ambiente y las placas se retiraron de la forma. A partir de la placa de polímero comprimida de 1 mm de espesor se cortaron y midieron películas rectangulares de 12x11 mm.

55 El endurecimiento por elongación en la elongación uniaxial es la relación de la viscosidad de elongación de fusión máxima medida a la tasa de elongación específica,  $\eta_{E,max}$  sobre la respuesta lineal en el mismo tiempo,  $\eta_s$ . El  $\eta_{E,max}$ , en el caso que no se observe una meseta después de cierta elongación, puede definirse como el valor de viscosidad de fusión de polímero máximo, bajo elongación uniaxial con la tasa de elongación específica a la temperatura de 150°C, medida a un tiempo t = 3xl/(tasa de elongación) después del comienzo de la deformación o en elongaciones

$L(t)/L(0) \geq 3$  (por ejemplo para tasas de elongación de 1 1/s después de  $t = 3$  seg y para tasas de elongación de 5 1/s después de  $t = 0,6$  seg).

5 La respuesta viscoelástica lineal,  $\eta_s$ , se calcula a partir de ajustando los datos reológicos lineales de  $G'$  y  $G''$  a la misma temperatura con un modelo Maxwell multimodal, calculando la viscosidad de cizalla pasajera y multiplicando por 3 (relación de Trouton). Debido al hecho de que la medición no es una elongación uniaxial ideal, la relación de Trouton puede estar entre 3 y 4 siendo el objetivo ajustar la curva de viscosidad de elongación en estado estacionario a todas las tasas de elongación medidas.

10 El método se describe en Mackosko C.W. Rheology Principles, Measurements and Applications, 1994, Wiley- VCH, Nueva York. Como se conoce en la técnica, existe una correlación directa entre el endurecimiento por acritud en la elongación uniaxial y la ramificación de cadena larga en PE.

### Ejemplo 1

#### Configuración del proceso

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

15 El componente catalizador sólido se prepara de la siguiente manera.

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

25 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.

Una cantidad suficiente de componente catalizador sólido preparado de conformidad con la ruta sintética informada anteriormente se polimerizó previamente con propileno en una cantidad de 1 g de polipropileno/g de componente catalizador, de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 7 del documento WO01/85803.

#### 30 Polimerización

Se introdujeron 12,0 g/h del componente de catalizador sólido, con el uso de 5,0 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 2,0 g/g. La etapa de contacto previo se llevó a cabo con agitación a 40°C con un tiempo de permanencia total de 120 minutos.

35 El catalizador ingresa al primer reactor de polimerización de fase gaseosa 1 del dibujo por medio de la línea 10. En el primer reactor el etileno se polimerizó con el uso de  $H_2$  como un regulador de peso molecular en presencia de propano como un diluyente inerte. 43 kg/h de etileno y 25 g/h de hidrógeno se introdujeron en el primer reactor por medio de la línea 9. 1,1 kg/h de comonomero (1-hexeno) se introdujo al primer reactor.

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

El polímero producido en el primer reactor tuvo un índice de fusión MIE de 2,7 g/10 min. y una densidad de 0,952  $kg/dm^3$ .

45 El segundo reactor se operó en condiciones de polimerización de aproximadamente 80°C y una presión de 2,5 MPa. Se introdujeron 22 kg/h de etileno y 4,4 kg/h de 1-hexeno en la bajada 33 del segundo reactor a través de la tubería 46. Se alimentaron 5,0 kg/h de propano, 26 kg/h de etileno y 10 g/h de hidrógeno a través de la línea 45 en el sistema de reciclaje.

50 Para ampliar la distribución de peso molecular del polímero de etileno final, el segundo reactor se operó mediante el establecimiento de diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del tubo de subida 32 y del tubo de bajada 33. Esto se logra al introducir por medio de la línea 52, 330 kg/h de una corriente líquida (barrera líquida) en la parte superior del tubo de bajada 33. Dicha corriente líquida tiene una composición diferente a la de la mezcla de gas presente en el tubo de subida. Dichas concentraciones diferentes de monómeros e hidrógeno dentro del tubo de subida, el tubo de bajada del segundo reactor y la composición de la barrera líquida se indican en la tabla

## ES 2 743 902 T3

1. La corriente líquida de la línea 52 proviene de la etapa de condensación en el condensador 49, en condiciones de funcionamiento de 54°C y 2,45 MPa, donde una parte de la corriente de reciclaje se enfría y condensa parcialmente. Como se muestra en el dibujo, se coloca un recipiente de separación y una bomba en orden corriente abajo del condensador 49. El polímero final se descargó de forma discontinua por medio de la línea 54.

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

10 El primer reactor produjo alrededor de un 45 % 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 presenta una distribución de peso molecular relativamente amplia según se aprecia por una relación de MIF/MIP igual a 21,7.

La cantidad de comonomero (hexeno-1) fue de aproximadamente 5% en peso.

### Ejemplo comparativo 1

15 El polímero de este ejemplo comparativo es una composición de polietileno, preparada con un proceso de polimerización de bucle, disponible en el mercado con el nombre comercial Marlex K306 (ChevronPhillips).

Tabla 1

|   | Ej. 1 | Comp. 1 |
|---|-------|---------|
| Condiciones operativas del primer reactor—<br>preparación del copolímero (A)  |       |         |
| Relación molar de H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>               | 1,1   |         |
| %C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 5,0   |         |
| %C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 0,07  |         |
| División (% en peso)  | 45    |         |
|   |       |         |
| Condiciones operativas del segundo reactor—<br>preparación del copolímero (B) |       |         |
| Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                  | 0,33  |         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % de subida                                     | 12,2  |         |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> tubo de subida                                 | 0,58  |         |
| Relación molar de bajada H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>        | 0,033 |         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % de bajada                                     | 4,0   |         |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % de bajada                                    | 0,88  |         |
| Relación molar de barrera H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>       | 0,026 |         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % de barrera                                    | 4,7   |         |

ES 2 743 902 T3

|   |           |         |
|---|-----------|---------|
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % de barrera                     | 1,1       |         |
|   |           |         |
| Propiedades del polímero  |           |         |
| MIE (A) [g/10 min]  | 2,7       |         |
| Densidad (A) [g/cm <sup>3</sup> ]                               | 0,952     |         |
| MIP de resina final [g/10 min]                                  | 0,44      | 0,46    |
| MIF de resina final [g/10 min]                                  | 9,55      | 11,9    |
| Densidad de resina final [g/cm <sup>3</sup> ]                   | 0,938     | 0,938   |
| MIF/MIP de resina final   | 21,7      | 25,8    |
| FNCT (80°, 4 MPa) [h]   | 1276      | 142,1   |
| Mw MALLS/Mn GPC   | 28        | 7       |
| M <sub>w</sub> MALLS [g/mol] de GPC-MALLS                       | 533.006   | 142.395 |
| M <sub>z</sub> -MALLS [g/mol] de GPC-MALLS                      | 3.077.176 | 458.723 |
| LCB g' (a 1.000.000 g/mol) de GPC MALLS                         | 0,47      | 0,97    |
| Endurecimiento por elongación @ 0,5 s <sup>-1</sup> , T = 150°C | 1,3       | 1,2     |
| Endurecimiento por elongación @ 0,1 s <sup>-1</sup> , T = 150°C | 1,7       | 1,2     |

Notas: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = etileno; C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> = hexeno.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polietileno que tiene las siguientes características:
- 5 1) densidad de 0,930 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,935 a 0,942 g/cm<sup>3</sup>, determinada de conformidad con ISO 1183 a 23°C;
- 2) relación de MIF/MIP de 10 a menos de 30, en particular de 15 a 28, donde MIF es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de flujo de fusión a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de conformidad con ISO 1133;
- 3) un MIF de 3 a menos de 25 g/10 min.; preferentemente de 5 a 20 g/10 min, más preferentemente de 5 a 18 g/10min.;
- 10 4) Mz mayor o igual a 1.500.000 g/mol, preferentemente mayor o igual a 2.000.000 g/mol, medido por GPC-MALLS (cromatografía de permeación por gel acoplada con dispersión de luz láser);
- 5) índice de ramificación de cadena larga, LCBI, menor o igual a 0,55, preferentemente menor o igual a 0,50 a un peso molecular de 1.000.000 g/mol;
- 15 donde LCBI es la relación entre el radio de giro medio cuadrático medido R<sub>g</sub>, medido mediante GPC-MALLS, y el radio de giro medio cuadrático para un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular;
- 6) valores de Mw mayores o iguales a 300.000 g/mol.
2. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que comprende o consiste en uno o más copolímeros de etileno.
3. La composición de polietileno de las reivindicaciones 1 a 3, que puede obtenerse mediante el uso de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.
- 20 4. La composición de polietileno de la reivindicación 4, donde el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende el producto de reacción de:
- a) un componente de catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCl<sub>2</sub>, pudiéndose obtener dicho componente al poner en contacto el compuesto de titanio con el MgCl<sub>2</sub>, o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en presencia de un medio inerte, a una temperatura de 130 a 150°C, en particular de 135 a 150°C;
- 25 b) -compuesto Al; y opcionalmente
- c) un compuesto donante de electrones externo.
5. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que tiene al menos una de las siguientes características adicionales:
- 30 - Valores de Mw/Mn de 20 a 35;
- MIP: 0,05 – 1,5 g/10 min.;
- Endurecimiento por elongación a 0,5 s<sup>-1</sup>, T = 150°C de 0,9 o mayor, en particular de 0,9 a 2;
- Endurecimiento por elongación a 0,1 s<sup>-1</sup>, T = 150°C de 0,9 o mayor, en particular de 0,9 a 2,5;
- Contenido de comonomeros menor o igual a 8% en peso, en particular de un 3 a un 8% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 35 6. La composición de polietileno de la reivindicación 1, que comprende:
- A) de un 40 a un 60 % en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad mayor o igual a 0,945 g/cm<sup>3</sup> y un índice de flujo de fusión MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de conformidad con ISO 1133, de 0,8 – 10 g/10 min.;
- 40 B) de un 40 a un 60 % en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor de MIE menor que el valor de MIE de A), preferentemente menor que 0,5 g/10 min.
7. Artículos fabricados que comprenden la composición de polietileno de la reivindicación 1.
8. Artículos fabricados de conformidad con la reivindicación 8 en forma de membranas de capa simple o múltiple en donde al menos una capa comprende la composición de polietileno de la reivindicación 1.
- 45 9. Proceso para preparar la composición de polietileno de la reivindicación 1, donde todas las etapas de polimerización se llevan a cabo en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta soportado sobre MgCl<sub>2</sub>.

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

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

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

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

