

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 888**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2018** **PCT/EP2018/084550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019** **WO19121234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2018** **E 18814931 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2022** **EP 3728456**

54 Título: **Composición de polietileno con resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental**

30 Prioridad:

18.12.2017 EP 17207910

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

23.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DOETSCH, DIANA;
MARCZINKE, BERND LOTHAR;
MEIER, GERHARDUS;
SCHUELLER, UIF;
FIBLA, CLAUDIO;
SATTEL, RAINER y
BISSON, PETER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 928 888 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 resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental

5 Campo de la invención

La presente descripción se refiere a una composición de polietileno adecuada para preparar diversos tipos de artículos formados. En particular, debido a su mayor resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental (FNCT) y resistencia al impacto, superficie de alta calidad y estabilidad de dimensiones del artículo final, la presente
 10 composición es adecuada para la fabricación de artículos huecos moldeados por soplado y extrusión, tales como tambores, contenedores y tanques de almacenamiento de gasolina.

Antecedentes de la invención

15 La presente composición de polietileno proporciona un equilibrio incomparable de propiedades mecánicas y procesabilidad con respecto a las composiciones conocidas de polietileno para el mismo uso, como se describió en particular en US6201078, WO2014064062 y WO2016206959.

Sumario de la invención

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

- 1) densidad de 0,940 a 0,955 g/cm³, preferentemente de 0,940 a 0,951 g/cm³, en particular de 0,945 a 0,952 g/cm³, o de 0,946 a 0,952 g/cm³, o de 0,945 a 0,951 g/cm³, o de 0,946 a 0,951 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183 a 23°C;
 25 2) relación MIF/MIP de 12 a 40, en particular de 15 a 38 o de 17 a 35, donde MIF es el índice de fluidez a 190°C con una carga de 21,60 kg, y MIP es el índice de fluidez a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de acuerdo con ISO 1133-1;
 3) Mz de 500.000 a 3.500.000 g/mol, preferentemente de 800.000 a 3.300.000 g/mol, en particular de 800.000 a 3.000.000 g/mol, donde Mz es el peso molecular promedio z, medido por GPC;
 30 4) $\eta_{0,02}$ de 80.000 a 300.000 Pa.s, o de 85.000 a 250.000 Pa.s, en donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizallamiento compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con un cizallamiento oscilatorio dinámico en un reómetro rotativo de placa-placa a una temperatura de 190°C;
 5) Índice HMWcopo (copolímero con un alto peso molecular) de 1 a 15, preferentemente de 1 a 14, en particular de 1 a 10 o de 1 a 9 o de 1 a 8;
 35 en donde el índice HMWcopo se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

- 40 donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizallamiento compleja del material fundido en Pa.s, medida a una temperatura de 190°C, en un reómetro de placa paralela (o denominado reómetro de placa-placa) en modo de cizallamiento oscilatorio dinámico con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; el t_{maxDSC} es el tiempo, en minutos, requerido para alcanzar el valor máximo de flujo de calor (en mW) de cristalización (tiempo en el que se alcanza la velocidad máxima de cristalización, equivalente al tiempo medio de cristalización $t_{1/2}$) a una temperatura de 124 °C
 45 bajo condiciones de inactividad, medido en modo isotérmico en un aparato de calorimetría de barrido diferencial, DSC;
 6) $M_z/M_w \cdot \text{LCBI}$ inferior a 6,4;
 en donde LCBI (siglas en inglés correspondientes a "índice de ramificación de cadena larga") es la relación entre el radio de giro R_g cuadrático medio medido, medido por GPC-MALLS, y el radio de giro cuadrático medio para un PE lineal que tiene el mismo peso molecular en un peso mol. de 1.000.000 g/mol.
 50

Breve descripción de los dibujos

55 Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente descripción se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, y figura del dibujo adjunta donde:

El dibujo es una forma de realización ilustrativa de un diagrama de flujo de proceso simplificado de dos reactores de fase gaseosa conectados en serie adecuados para utilizar de acuerdo con diversas formas de realización de procesos de polimerización de etileno descritos en la presente para producir diversas formas de realización de las composiciones de polietileno descritas en la presente.
 60

Debe entenderse que las diversas formas de realización no se limitan a las disposiciones e instrumentos mostrados en la figura del dibujo.

Descripción detallada de la invención

La expresión "composición de polietileno" tiene el propósito de abarcar una composición de dos o más componentes de polímero de etileno, preferentemente con diferentes pesos moleculares, siendo dicha composición también denominada polímero "bimodal" o "multimodal" en la técnica pertinente.

Normalmente, la presente composición de polietileno comprende uno o más copolímeros de etileno.

Todas las características definidas en la presente, que comprenden las características previamente definidas 1) a 6), se refieren a dicha composición de polímero de etileno. La adición de otros componentes, como los aditivos normalmente empleados en la técnica, puede modificar una o más de dichas características.

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

Otra medida de la distribución del peso molecular es la relación M_w / M_n , donde M_w es el peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en número, medido por GPC (Cromatografía de Permeación en Gel), como se explica en los ejemplos.

Los valores preferidos de M_w / M_n para la presente composición de polietileno van de 15 a 40, en particular de 20 a 35.

Los valores de M_w son preferentemente de 150.000 g/mol a 500.000 g/mol, en particular de 200.000 g/mol a 450.000 g/mol.

Los valores preferidos de $M_z/M_w \cdot LCBI$, que es M_z/M_w multiplicado por LCBI, son iguales o inferiores a 6,0, en particular iguales o inferiores a 5,9

Rangos preferidos de $M_z/M_w \cdot LCBI$:

- de 3,2 a menos de 6,4; o
- de 3,2 a 6,0; o
- de 3,2 a 5,9; o
- de 3,5 a menos de 6,4; o
- de 3,5 a 6,0; o
- de 3,5 a 5,9.

Además, la presente composición de polietileno tiene preferentemente al menos una de las siguientes características adicionales.

- MIF de 4 a 15 g/10min., en particular de 5 a 12 g/10min.;
- relación $(\eta_{0,02}/1000) / LCBI$, que está entre $\eta_{0,02}$ dividido por 1000 y LCBI, igual o superior a 150, o superior a 190, en particular de 150 a 300, o de 190 a 300, o de 190 a 250;
- contenido de comonomero igual o inferior al 2% en peso, en particular del 0,5 al 2% en peso, con respecto al peso total de la composición;
- LCBI igual o superior a 0,65, preferentemente igual o superior a 0,70, en particular igual o superior a 0,72,

Los rangos preferidos de los valores de LCBI son:

- de 0,65 a 0,90; o
- de 0,65 a 0,85; o
- de 0,70 a 0,90; o
- de 0,70 a 0,85; o
- de 0,70 a 0,82; o
- de 0,72 a 0,90; o
- de 0,72 a 0,85; o
- de 0,72 a 0,82.

El comonomero o los comonomeros presentes en los copolímeros de etileno son generalmente seleccionados de olefinas que tienen la fórmula general $CH_2=CHR$ en donde R es un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

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

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

A) 30 - 70% en peso, preferentemente 40 - 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (se prefiere el homopolímero) con una densidad igual o superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fluidez MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, según la norma ISO 1133, de 2 a 20 g/10 min.;

5 B) 30 - 70% en peso, preferentemente 40 - 60% en peso de un copolímero de etileno con un valor MIE inferior al valor MIE de A), preferentemente inferior a 0,5 g/10 min.

Las cantidades porcentuales anteriores se dan con respecto al peso total de A) + B).

10 Los rangos específicos de MIE para el componente A) son:

- de 3 a 20 g/10 min.; o
- de 2 a 15 g/10 min.; o
- de 3 a 15 g/10 min.

15 Según lo mencionado anteriormente, la presente composición de polietileno puede ser ventajosamente utilizada para producir artículos moldeados por soplado.

De hecho, se caracteriza preferentemente por las siguientes propiedades:

- 20 - Resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental medida por FNCT 4 MPa/80°C superior a 500h, en particular superior a 800h;
- Relación de hinchamiento superior al 140%;
- Tracción por impacto con muesca (Notched Tensile Impact) AZK a -30°C de 80 kJ/m² o superior;
- 25 - Ausencia sustancial de geles con un diámetro de gel superior a 700 µm.

En los ejemplos se brindan detalles de los métodos de prueba.

30 El proceso de moldeo por soplado se lleva a cabo generalmente plastificando primero la composición de polietileno en una extrusora a temperaturas comprendidas entre 180 y 250°C y, a continuación, extrusándola a través de una matriz en un molde por soplado, donde se enfría.

35 Aunque en principio no se conoce ninguna limitación necesaria sobre el tipo de procesos de polimerización y catalizadores que se van a utilizar, se ha descubierto que la presente composición de polietileno puede ser preparada mediante un proceso de polimerización de fase gaseosa en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

40 Un catalizador Ziegler-Natta comprende el producto de la reacción de un compuesto organometálico del grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica de Elementos con un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de Elementos (nueva notación). En particular, el compuesto de metal de transición puede seleccionarse entre compuestos de Ti, V, Zr, Cr y Hf y es preferentemente soportado en MgCl₂.

Los compuestos organometálicos preferidos son los compuestos organo-Al.

45 Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la presente composición de polietileno puede obtenerse utilizando un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, preferentemente un catalizador Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción de:

- 50 A) un componente catalizador sólido que comprende un Ti, Mg, cloro y uno o más compuestos donantes de electrones internos ED;
- B) un compuesto organo-Al; y opcionalmente
- C) un compuesto donante de electrones externo ED_{ext}.

55 En particular, el componente catalizador sólido A) comprende un donante de electrones interno ED seleccionado de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos (EAA) y otro donante interno EDⁱ seleccionado de éteres cíclicos (CE) en una cantidad tal que la relación molar EAA/CE está comprendida entre 0,02 y menos de 20.

Preferentemente, la relación molar EAA/CE está comprendida entre 0,2 y 16 y más preferentemente entre 0,5 y 10.

60 El compuesto donante de electrones interno (EAA) es preferentemente seleccionado de ésteres de alquilo C₁-C₁₀, preferentemente C₂-C₅ de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₂-C₁₀, preferentemente C₂-C₆. Entre ellos, se prefiere particularmente el acetato de etilo.

65 El donante interno (CE) es preferentemente seleccionado de éteres cíclicos que tienen 3-5 átomos de carbono y, entre ellos, tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano son los más preferidos, prefiriéndose especialmente el tetrahidrofurano.

La relación molar (EAA+CE)/Ti es preferentemente superior a 1,5, y más preferentemente está comprendida entre 2,0 y 10, especialmente entre 2,5 y 8.

5 El contenido de (EAA) está comprendido típicamente entre 1 y 30% en peso con respecto al peso total del componente catalizador sólido, más preferentemente entre 2 y 20% en peso. El contenido de (CE) está comprendido típicamente entre 1 y 20% en peso con respecto al peso total del componente catalizador sólido, más preferentemente entre 2 y 10% en peso.

10 Preferentemente, la relación molar Mg/Ti está comprendida entre 5 y 50, más preferentemente entre 10 y 40.

Como se ha indicado anteriormente, el componente catalizador comprende, además de los compuestos donantes de electrones, Ti, Mg y cloro. Los átomos de Ti derivan preferentemente de un compuesto de Ti que contiene al menos un enlace Ti-halógeno y los átomos de Mg derivan preferentemente de un dicloruro de magnesio. Los compuestos de titanio preferidos son los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, donde $0 < n < 3$, X es halógeno, preferentemente cloro, y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} . El tetracloruro de titanio es el compuesto de titanio preferido.

20 El componente catalizador de la presente descripción puede prepararse de acuerdo con diferentes métodos.

Un método preferido comprende las siguientes etapas: (a) poner en contacto un aducto $MgX_2(R^2OH)_m$ en el que los grupos R^2 son grupos hidrocarburo C_1-C_{20} y X es halógeno, con un medio líquido que comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-Cl, en una cantidad tal que la relación molar Ti/Mg sea superior a 3, formando así un compuesto intermedio sólido;

25 (b) poner en contacto los compuestos donantes internos (EAA) y (CE) según lo definido anteriormente con el producto intermedio sólido procedente de (a) seguido por lavado del producto resultante.

Los aductos $MgX_2(R^2OH)_m$ de partida preferidos son aquellos en los que los grupos R^2 son grupos alquilo C_1-C_{10} , X es cloro y m es de 0,5 a 4, más preferentemente de 0,5 a 2. Los aductos de este tipo pueden obtenerse generalmente mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, funcionando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión es rápidamente enfriada, causando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos son descritos, por ejemplo, en USP 4.469.648, USP 4.399.054, y WO98/44009. Otro método útil para la esferulización es el método de enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5.100.849 y 4.829.034.

Particularmente interesantes son los aductos $MgCl_2(EtOH)_m$ en los que m es de 0,15 a 1,5 y el tamaño de las partículas comprendido entre 10 y 100 μm obtenidos sometiendo los aductos con un mayor contenido de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica llevado a cabo en el flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduzca al valor anterior. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

La desalcoholización también se puede llevar a cabo químicamente contactando el aducto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos alcohol.

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

50 La reacción con el compuesto de Ti se puede llevar a cabo suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ (que es generalmente frío); posteriormente se calienta la mezcla a temperaturas comprendidas entre 80 y 130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio se puede realizar una o más veces. Preferentemente, se realiza dos veces. Al final del proceso, se recupera el sólido intermedio por separación de la suspensión mediante métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración y centrifugación) y puede ser sometido a lavados con disolventes. Aunque los lavados se realizan típicamente con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar más disolventes polares (teniendo por ejemplo una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados.

60 Como se mencionó anteriormente, el sólido intermedio es, en la etapa (b) puesto en contacto con los compuestos donantes internos bajo condiciones tales como para fijar en el sólido una cantidad de donantes tal que se satisfaga la relación molar EAA/CE comprendida entre 0,02 y menos de 20.

Aunque no es estrictamente necesario, el contacto se realiza típicamente en un medio líquido, tal como un hidrocarburo líquido. La temperatura a la que se produce el contacto puede variar en función de la naturaleza de los reactivos. Generalmente, está comprendida en el rango de -10° a 150°C y preferentemente de 0° a 120°C. Es

evidente que deben evitarse las temperaturas que causan la descomposición o degradación de cualquier reactivo específico incluso si se encuentran dentro del rango generalmente adecuado. También el tiempo del tratamiento puede variar dependiendo de otras condiciones como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la concentración, etc. Como indicación general, esta etapa de contacto puede durar de 10 minutos a 10 horas más frecuentemente de 0,5 a 5 horas. Si se desea, para aumentar aún más el contenido final de donantes, esta etapa puede repetirse una o más veces.

Al final de esta etapa, se recupera el sólido por separación de la suspensión mediante métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración y centrifugación) y puede ser sometido a lavados con disolventes. Aunque los lavados se realizan típicamente con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar más disolventes polares (teniendo, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

De acuerdo con una forma de realización específica, es particularmente preferido que después de la etapa (b) se lleve a cabo una etapa adicional (c) sometiendo el componente catalizador sólido procedente de (b) a un tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura de 70 a 150°C.

En la etapa (c) del método, el producto sólido recuperado de la etapa (b) es sometido a un tratamiento térmico realizado a temperaturas comprendidas entre 70 y 150°C, preferentemente entre 80°C y 130°C, y más preferentemente entre 85 y 100°C.

Puede realizarse el tratamiento térmico de diversas maneras. De acuerdo con una de ellas, el sólido proveniente de la etapa (b) es suspendido en un diluyente inerte tal como un hidrocarburo y luego es sometido a calentamiento manteniendo el sistema bajo agitación.

De acuerdo con una técnica alternativa, se puede calentar el sólido en estado seco insertándolo en un dispositivo con paredes calentadas con revestimiento. Si bien la agitación puede ser proporcionada por medio de agitadores mecánicos colocados dentro de dicho dispositivo, se prefiere provocar la agitación mediante el uso de dispositivos giratorios.

De acuerdo con una forma de realización diferente, se puede calentar el sólido proveniente de (b) sometándolo a un flujo de gas inerte caliente tal como nitrógeno, preferentemente manteniendo el sólido bajo condiciones de fluidización.

El tiempo de calentamiento no es fijo, pero puede variar en función de otras condiciones, como la temperatura máxima alcanzada. Generalmente varía de 0,1 a 10 horas, más específicamente de 0,5 a 6 horas. Normalmente, las temperaturas más altas permiten que el tiempo de calentamiento sea más corto, mientras que las temperaturas más bajas pueden requerir tiempos de reacción más largos.

En el proceso descrito, puede realizarse cada una de las etapas (b)-(c) inmediatamente después de la etapa anterior, sin necesidad de aislar el producto sólido procedente de esa etapa anterior. Sin embargo, si se desea, el producto sólido proveniente de una etapa puede ser aislado y lavado antes de ser sometido a la etapa siguiente.

De acuerdo con una forma de realización específica, una modificación preferida del proceso comprende someter el sólido proveniente de la etapa (a) a una etapa de prepolimerización (a2) antes de llevar a cabo la etapa (b).

La prepolimerización puede realizarse con cualquiera de las olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o propileno o mezclas de los mismos con una o más α -olefinas, dichas mezclas que contienen hasta un 20% en moles de α -olefina, formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 1000 g por gramo de producto intermedio sólido, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 g por gramo de producto intermedio sólido, más preferentemente de 0,5 a 50 g por gramo de producto intermedio sólido y especialmente de 0,5 a 5 g por gramo de producto intermedio sólido. La etapa de prepolimerización puede realizarse a temperaturas de 0 a 80°C, preferentemente de 5 a 70°C, en fase líquida o gaseosa. Se prefiere particularmente la prepolimerización del producto intermedio con etileno o propileno para producir una cantidad de polímero comprendida entre 0,5 y 20 g por gramo de producto intermedio. La prepolimerización se lleva a cabo con el uso de un cocatalizador adecuado, tales como los compuestos organoaluminio. Cuando el producto intermedio sólido es prepolimerizado con propileno, se prefiere especialmente que la prepolimerización se lleve a cabo en presencia de uno o más donantes externos preferentemente seleccionados del grupo que consiste en compuestos de silicio de la fórmula general $\text{R}_a^4\text{R}_b^5\text{Si}(\text{OR}^6)_c$, donde a y b son un entero de 0 a 2, c es un entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^4 , R^5 , y R^6 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren especialmente los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^4 y R^5 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos, y R^6 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo. Los ejemplos de estos

compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donante D) y diisopropildimetoxisilano.

Todos los procesos mencionados anteriormente son adecuados para la preparación de partículas de componentes catalizadores sólidos que tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y 150 μm , preferentemente entre 10 y 100 μm . Como partículas que tienen morfología sustancialmente esférica, se hace referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje más pequeño es igual a, o inferior a 1,5, y preferentemente inferior a 1,3.

Generalmente, los componentes catalizadores sólidos obtenidos según el método antes descrito muestran un área superficial (por el método B.E.T.) generalmente entre 10 y 200 m^2/g y preferentemente entre 20 y 80 m^2/g , y una porosidad total (por el método B.E.T.) superior a 0,15 cm^3/g preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método de Hg) debido a poros con un radio de hasta 10,000 Å generalmente está comprendida entre 0,25 y 1 cm^3/g , preferentemente entre 0,35 y 0,8 cm^3/g .

Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la descripción forman catalizadores de polimerización por reacción con compuestos Al-alquilo. En particular, se prefieren los compuestos de Al-trialquilo, por ejemplo Al-trimetilo, Al-trietilo, Al-tri-n-butilo, Al-tri-isobutilo. La relación Al/Ti es superior a 1 y está comprendida generalmente entre 5 y 800.

También se pueden utilizar haluros de alquilaluminio y, en particular, cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de Al-sesquicloruro y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible utilizar, y en ciertos casos se prefiere utilizar, mezclas de compuestos de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio. Entre dichas mezclas, las particularmente preferidas son las mezclas de TEAL/DEAC y TIBA/DEAC.

Opcionalmente, se puede utilizar un donante de electrones externo (ED_{ext}) durante la polimerización. El compuesto donante de electrones externo puede ser igual o diferente de los donantes internos utilizados en el componente catalizador sólido. Preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y mezclas de los antes mencionados. En particular, se puede seleccionar ventajosamente de los éteres alifáticos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ y especialmente de éteres cíclicos que tienen preferentemente 3-5 átomos de carbono como tetrahidrofurano y dioxano.

Además del cocatalizador de alquilo de aluminio (B) y el posible uso de un donante de electrones externo (ED_{ext}) como componente (C), es posible utilizar un compuesto halogenado (D) como potenciador de la actividad. Dicho compuesto es preferentemente un hidrocarburo monohalogenado o dihalogenado. En una forma de realización preferida, se elige entre hidrocarburos monohalogenados en los que el halógeno está ligado a un átomo de carbono secundario. El halógeno se elige preferentemente entre cloruro y bromuro.

Los compuestos ejemplares no limitantes para (D) son cloruro de propilo, cloruro de i-propilo, cloruro de butilo, cloruro de s-butilo, cloruro de t-butilo, 2-clorobutano, cloruro de ciclopentilo, cloruro de ciclohexilo, 1,2-dicloroetano, 1,6-diclorohexano, bromuro de propilo, bromuro de i-propilo, bromuro de butilo, bromuro de s-butilo, bromuro de t-butilo, bromuro de i-butilo, bromuro de i-pentilo, y bromuro de t-pentilo. Entre los mismos, se prefieren particularmente el cloruro de i-propilo, 2-clorobutano, cloruro de ciclopentilo, cloruro de ciclohexilo, 1,4-diclorobutano y 2-bromopropano.

De acuerdo con otra forma de realización, los compuestos pueden ser elegidos entre alcoholes halogenados, ésteres u éteres tales como 2,2,2-tricloroetanol, tricloroacetato de etilo, perclorocrotonato de butilo, 2-cloropropionato y 2-cloro-tetrahidrofurano.

El potenciador de la actividad se puede utilizar en cantidades tales como para tener la relación molar (B)/(D) superior a 3 y preferentemente en el rango 5-50 y más preferentemente en el rango 10-40.

Los componentes mencionados (A)-(D) pueden introducirse por separado en el reactor en las condiciones de polimerización para aprovechar su actividad. Constituye sin embargo una forma de realización particularmente ventajosa el contacto previo de los componentes mencionados, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo que va de 1 minuto a 10 horas, preferentemente en el rango de 2 a 7 horas. El contacto previo puede realizarse en un diluyente líquido a una temperatura de 0 a 90°C, preferentemente en el rango de 20 a 70°C.

En el contacto previo se pueden utilizar uno o más compuestos de alquilaluminio o mezclas de los mismos. Si se utiliza más de un compuesto de alquilaluminio en el contacto previo, se pueden utilizar en conjunto o añadir secuencialmente al tanque de contacto previo. Incluso si se lleva a cabo el contacto previo, no es necesario añadir en esta etapa la cantidad total de compuestos de alquilaluminio. Se puede añadir una porción de los mismos en el contacto previo mientras que se puede introducir la alícuota restante al reactor de polimerización. Adicionalmente,

cuando se utiliza más de un compuesto de alquilo de aluminio, también es posible utilizar uno o más en el proceso de contacto previo y el o los otros introducidos en el reactor.

- 5 En una de las formas de realización preferidas, se lleva a cabo el contacto previo poniendo en contacto, en primer lugar, el componente catalizador con un trialquilo de aluminio tal como tri-n-hexilaluminio (THA), luego se añade otro compuesto de alquilo de aluminio, preferentemente, cloruro de dietilaluminio a la mezcla, y finalmente como un tercer componente se añade otro trialquilaluminio, preferentemente, trietilaluminio a la mezcla de contacto previo. De acuerdo con una variante de este método, se añade el último trialquilo de aluminio al reactor de polimerización.
- 10 La cantidad total de compuestos de alquilo de aluminio utilizados puede variar dentro de rangos amplios, pero preferentemente está comprendida entre 2 y 10 moles por mol de donante interno en el componente catalizador sólido.
- 15 Se ha descubierto que, utilizando el catalizador de polimerización descrito anteriormente, se puede preparar la composición de polietileno de la presente invención en un proceso que comprende las siguientes etapas, en cualquier orden mutuo:
- a) polimerización del etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en presencia de hidrógeno;
- 20 b) copolimerización del etileno con uno o más comonómeros en otro reactor en fase gaseosa en presencia de una cantidad de hidrógeno inferior a la de la etapa a);
- donde en al menos uno de dichos reactores en fase gaseosa las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidificación o transporte rápido, salen de dicho tubo ascendente y entran en una segunda zona de polimerización (tubo descendente) a
- 25 través de la cual fluyen hacia abajo bajo la acción de la gravedad, salen de dicho tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo así una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.
- En la primera zona de polimerización (tubo ascendente), las condiciones de fluidificación rápida se establecen introduciendo una mezcla de gas que comprende una o más olefinas (etileno y comonómeros) a una velocidad superior a la velocidad de transporte de las partículas de polímero. La velocidad de dicha mezcla de gas está comprendida preferentemente entre 0,5 y 15 m/s, más preferentemente entre 0,8 y 5 m/s. Las expresiones "velocidad de transporte" y "condiciones de fluidificación rápida" son bien conocidas en la técnica; para una
- 30 definición de las mismas, véase, por ejemplo, "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, página 155 y subsiguientes, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".
- 35 En la segunda zona de polimerización (tubo descendente), las partículas de polímero fluyen bajo la acción de la gravedad en forma densificada, de modo que se alcanzan valores altos de densidad del sólido (masa de polímero por volumen de reactor), que se aproximan a la densidad aparente del polímero.
- 40 En otras palabras, el polímero fluye verticalmente hacia abajo a través del tubo descendente en un flujo de tapón (modo de flujo empaquetado), de modo que sólo pequeñas cantidades de gas son arrastradas entre las partículas de polímero.
- 45 Este proceso permite obtener de la etapa a) un polímero de etileno con un peso molecular inferior al copolímero de etileno obtenido de la etapa b).
- Preferentemente, se realiza una polimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente bajo (etapa a) aguas arriba de la copolimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de
- 50 peso molecular relativamente alto (etapa b). Con este fin, en la etapa a) se introduce una mezcla gaseosa que comprende etileno, hidrógeno, opcionalmente comonómero y un gas inerte a un primer reactor en fase gaseosa, preferentemente un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. La polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador Ziegler-Natta previamente descrito.
- 55 Se introduce hidrógeno en una cantidad que depende del catalizador específico utilizado y, en cualquier caso, adecuado para obtener en la etapa a) un polímero de etileno con un índice de fluidez MIE de 5 g/10 min. o superior. Para obtener el rango anterior de MIE, en la etapa a) la relación molar hidrógeno/etileno es indicativa de 0,8 a 3, siendo la cantidad de monómero de etileno del 2 al 20% en volumen, preferentemente del 5 al 15% en volumen, sobre la base del volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. La porción restante de la mezcla de
- 60 alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonómeros, si los hubiere. Los gases inertes que son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de nitrógeno o hidrocarburos saturados, siendo el más preferido el 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 está entre 0,5 y 10 MPa, preferentemente entre 2,0 y 3,5 MPa.

- 5 En una forma de realización preferida, el polímero de etileno obtenido en la etapa a) representa del 30 al 70% en peso del polímero de etileno total producido en el proceso global, es decir, en el primer y segundo reactores conectados en serie.

- 10 El polímero de etileno que viene de la etapa a) y el gas arrastrado luego se hacen pasar a través de una etapa de separación sólido/gas, para evitar que la mezcla gaseosa que viene del primer reactor de polimerización entre en el reactor de la etapa b) (segundo reactor de polimerización en fase gaseosa). Dicha mezcla gaseosa puede reciclarse de nuevo al primer reactor de polimerización, mientras que el polímero de etileno separado es introducido en el reactor de la etapa b). Un punto adecuado de alimentación del polímero en el segundo reactor está en la parte que conecta entre el tubo descendente y el tubo ascendente, en donde la concentración de sólido es particularmente
15 baja, de modo que las condiciones de flujo no se ven afectadas negativamente.

- La temperatura de funcionamiento en la etapa b) está comprendida entre 65 y 95°C, y la presión está comprendida entre 1,5 y 4,0 MPa. El segundo reactor en fase gaseosa tiene el propósito de producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto copolimerizando el etileno con uno o más comonómeros. Además, con el fin de
20 ampliar la distribución del peso molecular del polímero de etileno final, el reactor de la etapa b) puede ser operado convenientemente estableciendo diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del tubo ascendente y el tubo descendente.

- [
25 Para este propósito, en la etapa b) se puede evitar parcial o totalmente que la mezcla de gas que arrastra las partículas de polímero y que viene del tubo ascendente entre en el tubo descendente, para obtener dos zonas diferentes de composición de gas. Esto puede lograrse introduciendo un gas y/o una mezcla líquida en el tubo descendente a través de una línea colocada en un punto adecuado del tubo descendente, preferentemente en la parte superior de la misma. Dicha mezcla de gas y/o líquido debe tener una composición adecuada, diferente de la de la mezcla de gas presente en el tubo ascendente. El flujo de dicha mezcla de gas y/o líquido puede regularse
30 para que se genere un flujo ascendente de contracorriente de gas al flujo de las partículas de polímero, particularmente en su parte superior, actuando como una barrera a la mezcla de gas arrastrada entre las partículas de polímero que vienen del tubo ascendente. En particular, es ventajoso introducir una mezcla con bajo contenido de hidrógeno para producir la fracción polimérica de mayor peso molecular en el tubo descendente. Uno o más comonómeros pueden ser introducidos en el tubo descendente de la etapa b), opcionalmente junto con etileno,
35 propano u otros gases inertes.

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

- 45 Las partículas de polímero que vienen del tubo descendente son reintroducidas en el tubo ascendente de la etapa b).

- Puesto que las partículas de polímero siguen reaccionando y no se introduce más comonómero en el tubo ascendente, la concentración de dicho comonómero cae a un rango del 0,1 al 1,2 % en volumen, sobre la base del
50 volumen total de gas presente en dicho tubo ascendente. En la práctica, se controla el contenido de comonómero para obtener la densidad deseada del polietileno final. En el tubo ascendente de la etapa b) la relación molar hidrógeno/etileno está comprendida entre 0,01 y 0,5, comprendiendo la concentración de etileno entre 5 y 20 % en volumen sobre la base del volumen total de gas presente en dicho tubo ascendente. El resto es propano u otros gases inertes.

- 55 En el documento WO2005019280 se brindan más detalles sobre el proceso de polimerización descrito anteriormente.

60 EJEMPLOS

- En los siguientes ejemplos se describe la práctica y las ventajas de las diversas formas de realización, composiciones y métodos que se proporcionan en la presente invención. Estos Ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas de ninguna manera.

- 65 Para caracterizar las composiciones poliméricas se utilizan los siguientes métodos analíticos.

Densidad

Determinada de acuerdo con ISO 1183 a 23°C.

5 Viscosidad de cizallamiento compleja $\eta_{0,02}$ ($\eta_a(0,02)$)

Se mide a una frecuencia angular de 0,02 rad/s y 190°C como se indica a continuación.

Las muestras se comprimen por fusión durante 4 minutos a 200 °C y 200 bares en placas de 1mm de espesor. Se estampan las muestras de disco de un diámetro de 25 mm y se insertan en el reómetro, que se precalienta a 190 °C. La medición se puede realizar utilizando cualquier reómetro rotacional disponible en el mercado. Aquí se utiliza el Anton Paar MCR 300, con una geometría de placa-placa. Se realiza un llamado barrido de frecuencia (después de 4 minutos de recocido de la muestra a la temperatura de medición) a $T = 190$ °C, bajo una amplitud de tensión constante del 5%, midiendo y analizando la respuesta de tensión del material en el rango de frecuencias de excitación ω de 628 a 0,02 rad/s. Se utiliza el programa informático básico estandarizado para calcular las propiedades reológicas, es decir el módulo de almacenamiento, G' , el módulo de pérdida, G'' , el retardo de fase δ ($=\arctan(G''/G')$) y la viscosidad compleja, η^* , en función de la frecuencia aplicada, es decir $\eta^*(\omega) = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2} / \omega$. El valor de este último a una frecuencia aplicada ω de 0,02 rad/s es el $\eta_{0,02}$.

Índice HMWcopo

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

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

Está disminuyendo con el creciente potencial de fácil procesamiento (baja viscosidad del material fundido) y rápida cristalización del polímero. También es una descripción y cuantificación de la cantidad de fracción de alto peso molecular, correlacionada con la viscosidad de cizallamiento compleja del material fundido $\eta_{0,02}$ a la frecuencia de 0,02 rad/s, medida como se ha descrito anteriormente, y la cantidad de comonomero incorporado que retrasa la cristalización, cuantificada por el tiempo máximo de flujo de calor para la cristalización en reposo, t_{maxDSC} .

El t_{maxDSC} se determina utilizando un aparato de calorimetría de barrido diferencial, TA Instruments Q2000, en condiciones isotérmicas a una temperatura constante de 124 °C. Se pesan 5-6 mg de muestra y se introducen en las bandejas DSC de aluminio. Se calienta la muestra a una velocidad de 20K/min hasta 200 °C y se enfría también con 20K/min hasta la temperatura de ensayo, con el fin de borrar el historial térmico. La prueba isotérmica comienza inmediatamente después y se registra el tiempo hasta que se produce la cristalización. El intervalo de tiempo hasta el flujo de calor máximo de cristalización (pico), t_{maxDSC} , se determina con el programa informático del proveedor (TA Instruments). La medición se repite 3x veces y se calcula un valor promedio (en min). Si en estas condiciones no se observa ninguna cristalización durante más de 120 minutos, se utiliza el valor de $t_{\text{maxDSC}} = 120$ minutos para cálculos adicionales del índice HMWcopo.

El valor $\eta_{0,02}$ de la viscosidad del material fundido se multiplica por el valor t_{maxDSC} y se normaliza el producto por un factor de 100000 (10^5).

45 Determinación de la distribución del peso molecular

La determinación de las distribuciones de masa molar y de las medias M_n , M_w , M_z y M_w/M_n derivadas de las mismas se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura utilizando un método descrito en la norma ISO 16014-1, -2, -4, temas de 2003. Las especificaciones según las normas ISO mencionadas son las siguientes: el disolvente es 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura del aparato y soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España) IR-4, capaz de utilizarse con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente pre-columna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 (ShowaDenko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Múnich, Alemania) conectadas en serie.

El disolvente se destiló al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con 0,025% en peso de 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol. La velocidad de flujo utilizada fue de 1 ml/min, el volumen de inyección fue de 500 μ l y la concentración de polímeros estaba en el rango del 0,01% < conc. < 0,05% p/p. La calibración del peso molecular se estableció utilizando patrones de poliestireno monodisperso (PS) de Polymer Laboratories (ahora Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el rango de 580g/mol hasta 11600000g/mol y adicionalmente con hexadecano.

Luego se adaptó la curva de calibración 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)). Por lo tanto, los parámetros de Mark-Houwink utilizados fueron para PS: $k_{PS}=0,000121$ dl/g, $\alpha_{PS}=0,706$ y para PE $k_{PE}=0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0,725$, válidos en TCB a 135°C. Se llevaron a cabo el registro, calibración y cálculo de los datos utilizando NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania) respectivamente.

Índice de fluidez

Determinada de acuerdo con ISO 1133 a 190°C con la carga especificada.

Índice de ramificación de cadena larga (LCBI, por sus siglas en inglés)

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

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

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

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

El radio de giro para cada fracción eluida de la GPC (según lo descrito anteriormente pero con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min y una columna empaquetada con partículas de 30 μ m) se mide analizando la dispersión de luz en los diferentes ángulos. Por lo tanto, a partir de esta configuración de MALLS, es posible determinar el peso mol. M y $\langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra},M}$ y definir un g' a un M medido = 10^6 g/mol. El $\langle Rg^2 \rangle_{\text{ref. lineal},M}$ se calcula mediante la relación establecida entre el radio de giro y el peso molecular para un polímero lineal en solución (Zimm y Stockmayer WH 1949)) y se confirma midiendo una referencia PE lineal con el mismo aparato y metodología descritos.

En los siguientes documentos se describe el mismo protocolo.

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 comonomero

El contenido de comonomero se determina mediante IR de acuerdo con ASTM D 6248 98, utilizando un espectrómetro FT-IR Tensor 27 de Bruker, calibrado con un modelo quimiométrico para la determinación de cadenas laterales de etilo o butilo en PE para buteno o hexeno como comonomero, respectivamente. El resultado se compara con el contenido estimado de comonomero derivado del balance de masas del proceso de polimerización y se encontró que estaba de acuerdo.

Relación de hinchamiento

Se mide la relación de hinchamiento de los polímeros estudiados utilizando un reómetro capilar, Gottfert Rheotester2000 y Rheograph25, a $T = 190^\circ\text{C}$, equipado con una matriz comercial 30/2/2/20 (longitud total 30 mm, longitud activa=2 mm, diámetro = 2 mm, $L/D=2/2$ y ángulo de entrada de 20°) y un dispositivo óptico (diodo láser de Gottfert) para medir el espesor de la hebra extruida. Se funde la muestra en el barril capilar a 190°C durante 6 minutos y se extruye con una velocidad de pistón que corresponde a una velocidad de cizallamiento resultante en la matriz de 1440 s^{-1} .

Se corta el material extruido (mediante un dispositivo de corte automático de Gottfert) a una distancia de 150 mm de la salida de la matriz, en el momento en que el pistón alcanza una posición de 96 mm desde la entrada de la matriz.

El diámetro del material extruido se mide con el diodo láser a una distancia de 78 mm desde la salida de la matriz, en función del tiempo. El valor máximo corresponde al $D_{\text{material extruido}}$. La relación de hinchamiento se determina a partir del cálculo:

$$SR = (D_{\text{extrudado}} - D_{\text{matriz}}) 100\% / D_{\text{matriz}}$$

donde D_{matriz} es el diámetro correspondiente en la salida de la matriz, medido con el diodo láser.

Prueba de tracción por impacto con muesca AZK

La resistencia a la tracción por impacto se determina utilizando la norma ISO 8256:2004 con muestras de doble muesca de tipo 1 según el método A. Se cortan las muestras de prueba (4 x 10 x 80 mm) de una lámina moldeada por compresión que se ha preparado según los requisitos de la norma ISO 1872-2 (velocidad promedio de enfriamiento de 15 K/min y alta presión durante la fase de enfriamiento). Se marcan las muestras de prueba en dos lados con una muesca en V de 45°. La profundidad es de $2 \pm 0,1$ mm y el radio de curvatura en la bajada de la muesca es de $1,0 \pm 0,05$ mm.

La longitud libre entre los agarres fue de 30 ± 2 mm. Antes de la medición, todas las muestras de prueba se acondicionan a una temperatura constante de -30°C durante un periodo de 2 a 3 horas. El procedimiento para las mediciones de la resistencia a la tracción por impacto que incluye corrección de energía con posterioridad al método A se describe en ISO 8256.

Resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental de acuerdo con la prueba de fluencia de muesca completa (FNCT por sus siglas en inglés).

La resistencia al resquebrajamiento por tensión ambiental de las muestras poliméricas se determina de acuerdo con la norma internacional ISO 16770 (FNCT) en solución acuosa de tensioactivo. A partir de la muestra polimérica se ha preparado una lámina moldeada por compresión de 10 mm de espesor. Las barras con sección transversal cuadrada (10 x 10x100 mm) se cortan con una cuchilla de afeitar en cuatro lados perpendicularmente a la dirección de la tensión. Se utiliza un dispositivo de muescas descrito en M. Fleissner in Kunststoffe 77 (1987), pp. 45 para la muesca afilada con una profundidad de 1,6 mm.

La carga aplicada se calcula a partir de la fuerza de tracción dividida por el área inicial del ligamento. El área del ligamento es el área restante = área total de la sección transversal de la muestra menos el área de la muesca. Para una muestra de FNCT: $10 \times 10 \text{ mm}^2$ - 4 veces - de área de muesca trapezoidal = $46,24 \text{ mm}^2$ (la sección transversal restante para el proceso de falla/ propagación de grietas). Se carga la muestra de prueba con la condición estándar sugerida por la norma ISO 16770 con una carga constante 4 MPa a 80°C en una solución de agua al 2% (en peso) de tensioactivo no iónico ARKOPAL N100. Tiempo hasta que se detecta la rotura de la muestra de prueba.

Ejemplo 1

Preparación del soporte esférico del catalizador

Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4.399.054, pero trabajando a una velocidad de 2000 RPM en lugar de 10000 RPM.

Se desalcoholizó el aducto así obtenido hasta una cantidad de alcohol del 25% en peso mediante un tratamiento térmico, bajo flujo de nitrógeno, en un rango de temperatura de 50 - 150°C .

Preparación del componente sólido del catalizador

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 2 l, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 l de TiCl_4 a 0°C . A continuación, a la misma temperatura, se añadieron 70 g de un aducto esférico de $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ que contenía un 25% en peso de etanol y preparado como se describió anteriormente, mediante agitación. Se elevó la temperatura a 130°C en 3 horas y se mantuvo durante 60 minutos. Luego, se discontinuó la agitación, se permitió que el producto sólido se asentara y se vació el líquido sobrenadante por sifón. Se añadió TiCl_4 fresco hasta un volumen total de 1 l y se repitió el tratamiento a 130°C durante 60 minutos. Después de la sedimentación y el vaciado por sifón, se lavó el residuo sólido cinco veces con hexano a 50°C y dos veces con hexano a 25°C y se secó al vacío a 30°C .

En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 2 l provisto de agitador, se introdujeron 812 cc de hexano a 10°C y, al mismo tiempo que se agitaban, 50 g del componente catalizador preparado como se ha descrito anteriormente a 10°C . Manteniendo constante la temperatura interna, se introdujeron lentamente en el reactor 15 g de tri-n-octilaluminio (TNOA) en hexano (aproximadamente 80 g/l) y una cantidad de ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CMMS), como para tener una relación molar TNOA/CMMS de 50, y la temperatura se mantuvo a 10°C . Después de 10 minutos de agitación, se introdujo una cantidad total de 65 g de propileno en el reactor a la misma temperatura en

6,5 horas a velocidad constante. A continuación, se filtró todo el contenido y se lavó tres veces con hexano a una temperatura de 30 °C (100 g/l). Tras el secado, se analizó el catalizador prepolimerizado resultante (A), y se descubrió que contenía 55% en peso de polipropileno, 2,0% en peso de Ti, 9,85% en peso de Mg y 0,31% en peso de Al.

- 5 Se cargaron aproximadamente 100 g del catalizador sólido prepolimerizado preparado según lo descrito anteriormente en un reactor de vidrio purgado con nitrógeno y se mezclaron con 1,0 l de heptano a 50°C.

Luego, se añadieron cuidadosamente por goteo acetato de etilo (EAA) y tetrahidrofurano (CE) (en 60') en una cantidad tal para obtener una relación molar de 4 entre Mg/EAA y 4 entre Mg y CE.

- 10 Se mantuvo la suspensión en agitación durante 1,5 h aún teniendo una temperatura interna de 50°C. Luego, se discontinuó la agitación, se permitió que el producto sólido se asentara y se vació el líquido sobrenadante por sifón. Se lavó el sólido bajo agitación una vez añadiendo heptano anhidro a 50°C hasta un volumen de 1 l y luego se discontinuó la agitación, se permitió que el producto sólido se asentara y se vació el líquido sobrenadante por sifón.
- 15 A continuación, se restauró el volumen a 1 l con heptano anhidro y se elevó la temperatura a 85 °C y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Luego, se discontinuó la agitación, se permitió que el producto sólido se asentara y se vació el líquido sobrenadante por sifón.

- 20 Se lavó el sólido 3 veces con hexano anhidro (3 x 1000 ml) a 25°C, se recuperó, se secó al vacío y se analizó y se descubrió que la relación molar EAA/CE resultante era de 0,93.

Polimerización

- 25 Se introdujeron 8,9 g/h del catalizador sólido preparado como se ha descrito anteriormente, utilizando 1,1 kg/h de propano líquido a un primer recipiente de contacto previo agitado, en el que también se dosificaron triisobutilaluminio (TIBA) y cloruro de dietilaluminio (DEAC). La relación de peso entre triisobutilaluminio y cloruro de dietilaluminio fue de 7:1. La relación entre los alquilos de aluminio y el catalizador Ziegler fue de 5:1. El primer recipiente de contacto previo se mantuvo a 50°C con un tiempo medio de permanencia de 100 minutos. Se transfirió la suspensión catalítica del primer recipiente de contacto previo de manera continua a un segundo recipiente de contacto previo agitado, que fue operado con un tiempo medio de permanencia de 100 minutos y mantenido también a 50°C. Se transfirió la suspensión catalítica de manera continua al reactor de lecho fluidizado (FBR, por sus siglas en inglés) (1) a través de la línea (10).

- 35 En el primer reactor se polimerizó etileno utilizando H₂ como regulador de peso molecular y en presencia de propano como diluyente inerte. Se introdujeron 48 kg/h de etileno y 130 g/h de hidrógeno al primer reactor a través de la línea 9. No se introdujo comonomero alguno en el primer reactor.

- 40 La polimerización se realizó a una temperatura de 80°C y a una presión de 2,8 MPa. Se descargó de forma discontinua el polímero obtenido en el primer reactor a través de la línea 11, se separó del gas en el separador de gas/sólido 12 y se reintrodujo en el segundo reactor de fase gaseosa a través de la línea 14.

El polímero producido en el primer reactor tenía un índice de fluidez MIE de aproximadamente 12 g/10 min y una densidad de 0,965 g/cm³.

- 45 El segundo reactor fue operado en condiciones de polimerización de aproximadamente 85°C, y una presión de 2,4 MPa. El tubo ascendente tiene un diámetro interno de 200 mm y una longitud de 19 m. El tubo descendente tiene una longitud total de 18 m, una parte superior de 5 m con un diámetro interior de 300 mm y una parte inferior de 13 m con un diámetro interior de 150 mm. Con el fin de ampliar la distribución del peso molecular del polímero de etileno final, el segundo reactor fue operado mediante el establecimiento de diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del tubo ascendente 32 y el tubo descendente 33. Esto se consigue introduciendo a través de la línea 52, 330 kg/h de un flujo de líquido (barrera de líquido) en la parte superior del tubo descendente 33. Dicho flujo de líquido tiene una composición diferente de la de la mezcla de gas presente en el tubo ascendente. En la Tabla 1 se indican las diferentes concentraciones de monómeros e hidrógeno dentro del tubo ascendente, el tubo descendente del segundo reactor y la composición de la barrera de líquidos. El flujo de líquido de la línea 52 proviene de la etapa de condensación en el condensador 49, en condiciones de trabajo de 48°C y 2,5 MPa, en donde una parte del flujo de reciclado se enfría y se condensa parcialmente. Como se muestra en la figura, se colocan un recipiente separador y una bomba, en el orden indicado, aguas abajo del condensador 49. Se introdujeron los monómeros al tubo descendente en 3 posiciones (líneas 46). En el punto de dosificación 1, situado justo debajo de la barrera, se introdujeron 14 kg/h de etileno y 1,22 kg/h de 1-hexeno. En el punto de dosificación 2, situado a 2,3 metros por debajo del punto de dosificación 1, se introdujeron 3 kg/h de etileno. En el punto de dosificación 3, situado a 4 metros por debajo del punto de dosificación 2, se introdujeron 3 kg/h de etileno. En cada uno de los 3 puntos de dosificación, se introdujo adicionalmente un líquido tomado del flujo 52 en una relación con etileno de 1:1. Se introdujeron en el sistema de reciclado 5 kg/h de propano, 26 kg/h de etileno y 30 g/h de hidrógeno a través de la línea 45.

65

El polímero final se descargó de forma discontinua a través de la línea 54.

El proceso de polimerización en el segundo reactor produjo fracciones de polietileno de peso molecular relativamente alto. En la Tabla 1 se especifican las propiedades del producto final. Se puede observar que el índice de fluidez del producto final disminuye en comparación con la resina de etileno producida en el primer reactor, lo que muestra la formación de fracciones de alto peso molecular en el segundo reactor.

El primer reactor produjo alrededor del 50 % en peso (% en peso dividido) de la cantidad total de resina de polietileno final producida por el primer y segundo reactor.

La cantidad de comonomero (hexeno-1) fue de aproximadamente 1,2% en peso.

Ejemplo comparativo 1

El polímero de este ejemplo comparativo es una composición de polietileno producida en fase gaseosa con un catalizador que contiene cromo y vendida con la marca Lupolen 4261AG UV 60005 por LyondellBasell.

Tabla 1

	Ej. 1	Comp. 1
Condiciones operativas primer reactor		
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄	1,4	-
C ₂ H ₄ %	10,5	-
Densidad de A) (g/cm ³)	0,965	
MIE [2,16 kg] de A) (g/10 min.)	12	
División (% en peso)	50	-
Condiciones operativas segundo reactor		
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ tubo ascendente	0,29	-
% de C ₂ H ₄ tubo ascendente	9,9	-
% de C ₆ H ₁₂ tubo ascendente	0,39	-
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ tubo descendente	0,010	-
% de C ₂ H ₄ tubo descendente	3,2	-
% de C ₆ H ₁₂ tubo descendente	0,52	-
Relación molar H ₂ /C ₂ H ₄ barrera	0,008	-
% de C ₂ H ₄ barrera	6,5	-
% de C ₆ H ₁₂ barrera	0,59	-

(continuación)

	Ej. 1	Comp. 1
Propiedades del polímero final		
MIP [5 kg] (g/10 min.)	0,28	0,30
MIF [21,6 kg] (g/10 min.)	8,16	6,1
MIF/MIP	29,14	20,1
Densidad (g/cm ³)	0,9485	0,9452
Relación de hinchamiento (%)	186	202
Mw (g/mol)	383.680	358.112
Mz (g/mol)	2.396.480	3.911.139

ES 2 928 888 T3

Mw/Mn	32,1	21,1
Mz/Mw	6,2	11
LCBI	0,77	0,90
Mz/Mw* LCBI	4,8	9,9
Contenido de comonomero IR (% en peso)	1,2	1 (C ₆ H ₁₂)
$\eta_{0,02}$	175.781	156.083
$(\eta_{0,02} / 1000) / \text{LCBI}$	228	173,425
AZK -30°C (kJ/m ²)	147,8	152
FNCT ¹ 4 MPa/80°C (horas)	1120	30,4
Índice HMW COPO	5,1	29,5
Notas: C ₂ H ₄ = etileno; C ₆ H ₁₂ = hexeno; ¹ solución acuosa de 2% Arkopal N100		

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno que comprende:

- 5 A) 30 - 70% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fluidez MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, de acuerdo con ISO 1133, de 2 a 20 g/10 min.;
B) 30 - 70% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor MIE inferior al valor MIE de A), dicha composición tiene las siguientes características:

- 10 1) una densidad de 0,940 a 0,955 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183 a 23°C;
2) una relación MIF/MIP de 12 a 40, donde MIF es el índice de fluidez a 190°C con una carga de 21,60 kg, y MIP es el índice de fluidez a 190°C con una carga de 5 kg, ambos determinados de acuerdo con ISO 1133-1;
3) Mz de 500.000 a 3.500.000 g/mol, donde Mz es el peso molecular promedio z, medido por GPC;
15 4) $\eta_{0,02}$ de 80.000 a 300.000 Pa.s, en donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizallamiento compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con cizallamiento oscilatorio dinámico en un reómetro rotativo de placa-placa a una temperatura de 190°C;
5) Índice HMWcopo de 1 a 15;
en donde el índice HMWcopo se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

- 20 donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizallamiento compleja del material fundido en Pa.s, medida a una temperatura de 190°C, en un reómetro de placa paralela en modo de cizallamiento oscilatorio dinámico con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; el t_{maxDSC} es el tiempo, en minutos, requerido para alcanzar el valor máximo de flujo de calor de cristalización a una temperatura de 124 °C en condiciones de inactividad, medido en modo isotérmico en un
25 aparato de calorimetría de barrido diferencial;
6) Mz/Mw*LCBI inferior a 6,4, en donde LCBI es la relación entre el radio de giro Rg cuadrático medio medido, medido por GPC-MALLS, y el radio de giro cuadrático medio para un PE lineal que tiene el mismo peso molecular a un peso mol. de 1.000.000 g/mol.

- 30 2. La composición de polietileno de la reivindicación 1, obtenible utilizando un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

- 35 3. La composición de polietileno de la reivindicación 2, en donde el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende el producto de reacción de:

- A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, cloro y un donante de electrones interno ED seleccionado de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos (EAA) y otro donante interno ED^I seleccionado de éteres cíclicos (CE) en una cantidad tal que la relación molar EAA/CE está comprendida entre 0,02 y menos de 20;
40 B) un compuesto organo-Al; y opcionalmente
C) un compuesto donante de electrones externo.

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

- MIF de 4 a 15 g/10min.;
- una relación $(\eta_{0,02} / 1000) / \text{LCBI}$, que está entre $\eta_{0,02}$ dividido por 1000 y LCBI, igual o superior a 150;
- un contenido de comonomero igual o inferior al 2% en peso, con respecto al peso total de la composición;
50 - LCBI igual o superior a 0,65.

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

- A) 40 - 60% en peso de un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad igual o superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fluidez MIE a 190°C con una carga de 2,16 kg, según la norma ISO 1133, de 2 a 20 g/10 min.;
55 B) 40 - 60% en peso de un copolímero de etileno que tiene un valor MIE inferior al valor MIE de A).

6. Artículos fabricados que comprenden la composición de polietileno de la reivindicación 1.

7. Los artículos fabricados de acuerdo con la reivindicación 6, en forma de artículos huecos moldeados por soplado.

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

9. El proceso de la reivindicación 8, que comprende las siguientes etapas, en cualquier orden mutuo:

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

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

10 donde en al menos uno de dichos reactores en fase gaseosa las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización en condiciones de fluidificación o transporte rápido, salen de dicho tubo ascendente y entran en una segunda zona de polimerización a través de la cual fluyen hacia abajo bajo la acción de la gravedad, salen de dicha segunda zona de polimerización y se reintroducen en la primera zona de polimerización, estableciendo así una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.

