

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 636 781**

(51) Int. Cl.:

B32B 15/06 (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 15164618 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **11.11.2020 EP 2930205**

(54) Título: **Polímero que tiene una distribución multimodal del peso molecular**

(30) Prioridad:

31.01.2012 GB 201201578

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
22.07.2021

(73) Titular/es:

**NORNER AS (100.0%)
Asdalstrand 291
3960 Stathelle, NO**

(72) Inventor/es:

**HELLAND, IRENE;
DRENG, TORE y
FOLLESTAD, ARILD**

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

DESCRIPCIÓN

Polímero que tiene una distribución multimodal del peso molecular

Introducción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polietileno que comprende: (i) del 20 al 5 70 % en peso de un polímero de etileno de peso molecular inferior que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 5.000 a 150.000 g/mol; (ii) del 20 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 700.000 g/mol; y (iii) del 0,5 al 9,5 % en peso de un 10 segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 2.000.000 g/mol, en el que el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular.

Antecedentes

El polietileno (PE) es el material más utilizado habitualmente para la fabricación de tuberías que se utilizan para la distribución de agua y gas, a menudo bajo presión. Un campo de interés principal es el polietileno para tuberías de HDPE. Estas usan polietileno polymerizado a presiones moderadas, utilizando catalizadores de coordinación.

15 El polietileno utilizado para la fabricación de tuberías de HDPE debe cumplir ciertos requisitos. A menudo se utilizan a una presión interna alta y se someten fuerzas mecánicas externas. Aunque la presión total está, por lo general, muy por debajo de la tensión de fluencia del polímero, casi siempre se produce fallo mecánico antes de que el polímero se degrade químicamente. En general se acepta que esto es debido a la existencia de heterogeneidades locales de tamaño micrométrico en la tubería de polietileno, lo que causa una fuerte distribución de la tensión localizada alrededor 20 de los defectos que supera la tensión de fluencia. Tal concentración de tensión induce la formación y el crecimiento de grietas por rotura de las fibrillas de agrietamiento. Por tanto, se observa este modo de fallo aparentemente frágil, denominado crecimiento lento de grietas (CLG) se y limita la vida útil de las tuberías de polietileno.

25 Las tuberías de polietileno son particularmente adecuadas para la instalación de tuberías no convencionales debido a su flexibilidad, deformabilidad y disponibilidad en longitudes largas. El uso generalizado de las modernas técnicas de revestimiento y prácticas de instalación rápida de tuberías da lugar a unos elevados requisitos de materiales y garantías de rendimiento, particularmente en relación con el efecto de arañazos, muescas, mellas e impactos que son inherentes a estas técnicas y facilita el CLG. Al instalar tuberías mediante los modernos procedimientos de instalación sin excavaciones ni fosas (por ejemplo, rotura de tuberías, perforación en dirección horizontal), se arrastra a la tubería horizontalmente a través del suelo. Aunque a menudo es altamente ventajoso porque no es necesario alterar la 30 superficie de la tierra, por ejemplo, carreteras y otras instalaciones, y los costes de instalación se reducen significativamente, por otro lado, los procedimientos sin excavación tienen la desventaja de una alta tendencia a proyectar piedras y rocas, que rayan la superficie exterior del tubo en la dirección longitudinal dirección. Además, en la parte inferior de dichos arañazos longitudinales, habrá una tensión tangencial local muy alta cuando se aplica presión dentro de la tubería. Por lo tanto, por desgracia, dichos arañazos son muy perjudiciales, ya que a menudo comienzan 35 grietas que se propagan a través de la pared que, de otro modo, ni siquiera habrían comenzado. Además, las tuberías de HDPE se utilizan a veces para la realización de lodos abrasivos, por ejemplo, en operaciones de minería. Para tal uso, es importante que la tubería tenga una alta resistencia a la abrasión.

40 Un polietileno con una resistencia superior tanto al inicio de grietas como a la propagación mediante CLG de cualquier grieta iniciada permitirá tuberías mejores y más duraderas y que los volúmenes de polietileno utilizados en la producción de tuberías aumenten aún más. Las tuberías con resistencia a la abrasión son particularmente atractivas.

Otro importante modo de fallo potencial para tuberías de HDPE con una presión interna en uso es la propagación 45 rápida de las grietas (PRG). Si una grieta longitudinal se inicia sin que se alivie la presión del gas en el interior de una tubería con una PRG, la grieta tenderá a abrirse aún más, dividiendo la tubería muy rápido y sobre una gran distancia. Sin embargo, en una tubería con propiedades de PRG bajas, la división de la tubería se detendrá después de corta distancia corta. Por consiguiente, para la fabricación de tuberías es particularmente deseable u polietileno con una resistencia superior a la PRG.

Hay varias propiedades importantes que el polietileno debe poseer para aplicaciones de tuberías con presión:

- 1) resistencia al crecimiento lento de grietas (CLG)
- 2) resistencia a la propagación rápida de grietas (PRG)
- 3) procesabilidad para permitir la extrusión de tuberías (por ejemplo, como indica el MFR₅)
- 4) resistencia a los arañazos/depresiones (por ejemplo, como lo indica la dureza, la resistencia a los arañazos y a la abrasión)
- 5) la resistencia a la formación de abombamientos dúctiles con el posterior estallido de la tubería

55 La resistencia al CLG y a la PRG significa que es menos probable que una grieta se propague a partir de un defecto existente, mientras que la resistencia a los arañazos y a las depresiones significa que es menos probable que se produzcan defectos que pueden inducir grietas.

La bibliografía indica que las mejoras en el CLG suelen causar un empeoramiento concomitante de la PRG. Esto se debe a un aumento del nivel del comonómero (que por lo general corresponde a la disminución de densidad) es beneficioso para el C mientras que una disminución del nivel de comonómero generalmente se dice que es beneficioso para la PRG y para el abultamiento dúctil. Por otra parte, se sabe que, si MFR₅ disminuye, aumenta el FNCT. Sin embargo, esto no sería aceptable, dado que, con el fin de extruir el polímero a la tubería, el MFR₅ debe mantenerse en el intervalo normalmente utilizado para la procesabilidad. La resistencia a la abrasión de los arañazos también debe mantenerse en un máximo, de manera que los defectos que aumentan la propensión a que se desarrollen grietas se reducen al mínimo. Por la misma razón, la dureza del polímero debe maximizarse. La dureza de un polietileno generalmente aumenta con el aumento de la cristalinidad y el aumento del espesor lamelar. Por otro lado, se sabe que la resistencia al CLG aumenta con la disminución de la cristalinidad.

Estos factores que contrarrestan hacen que sea muy difícil desarrollar polietileno para la fabricación de tuberías con el necesario equilibrio de las propiedades, por ejemplo, un CLG mejorado sin que afecte perjudicialmente a la PRG, la dureza, la resistencia a la abrasión, así como a la procesabilidad.

La resistencia de un HDPE al CLG generalmente se determina midiendo su resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (RATA). La resistencia del HDPE a la PLG se determina generalmente mediante la medición de su resistencia al impacto.

Los polímeros empleados actualmente en las tuberías de HDPE son principalmente de dos tipos:

- 1) Cr HDPE monomodal, elaborado en un único reactor, con un catalizador de Cr (Phillips). Esta tecnología proporciona un perfil de propiedades relativamente pobre con respecto a las aplicaciones de tuberías de presión exigentes.
- 2) HDPE bimodal de Ziegler elaborado con dos reactores que funcionan en serie; un reactor que elabora un homopolímero de inferior peso molecular y un reactor que elabora un polímero de peso molecular más alto que contiene comonómero. Esta tecnología proporciona un mejor perfil de propiedades en comparación con Cr HDPE monomodal.

La técnica anterior también ha sugerido algunos polietilenos nuevos para la producción de tuberías. Por ejemplo, el documento US2009/0105422 describe una composición de moldeo de polietileno que tiene una distribución de masa molecular multimodal, y que comprende el 45-55 % en peso de un homopolímero de etileno de inferior peso molecular, del 20 al 40 % en peso de un copolímero de superior peso molecular que comprende etileno y otra olefina que tiene de 4 a 8 carbonos y el 15-30 % en peso de un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto. El polímero se realiza en intervalos de polimerización con la concentración de hidrógeno/etileno sucesivamente menor para cada etapa. Se dice que el polietileno tiene una combinación mejorada de resistencia al craqueo por tensión medioambiental, resistencia mecánica y comportamientos de procesamiento. Los ejemplos del documento US'422 muestran que un polietileno trimodal que comprende el 50 % en peso de homopolímero de etileno de inferior peso molecular, el 32 % en peso de copolímero de etileno de superior peso molecular en peso/1-buteno y el 18 % en peso de copolímero de etileno peso molecular ultraalto/1-buteno tiene una ESCR mejorada a en comparación con un polietileno bimodal comparativo. Los ejemplos también muestran que su rendimiento mecánico, específicamente la tenacidad al impacto con mellas y la fluencia a la tracción, del polietileno trimodal es ampliamente similar al del ejemplo comparativo bimodal. La resistencia al rayado no se menciona.

El documento US 6.713.561 divulga una composición de moldeo de polietileno similar hecha de una manera similar y enseña que proporciona una mejor relación de rigidez y resistencia al agrietamiento por tensión, así como una alta velocidad de hinchamiento de su masa fundida. Esto último es particularmente ventajoso en la preparación de artículos tales como botellas y botes mediante moldeo por soplado. Los ejemplos del documento US'561 muestran que, en comparación con una composición bimodal correspondiente, la composición de moldeo de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por tensión y velocidad de hinchamiento mejoradas, así como una resistencia a la flexión de fluencia comparable.

El documento US 7.829.646 da a conocer que la fabricación de material para tuberías de HDPE en una etapa de polimerización con el catalizador de Cr/aluminofosfato proporciona una resistencia a la abrasión más favorable que cuando se usa el catalizador de Cr convencional en una sola etapa, así como cuando se utiliza catalizador de Ziegler en dos etapas.

Sin embargo, ninguno de los documentos de la técnica anterior da a conocer un polietileno multimodal para la producción de tuberías que proporciona un CLG mejorado en comparación con un polietileno bimodal sin impactar negativamente a la PLG y, al mismo tiempo, manteniendo o mejorando la dureza y/o la resistencia a la abrasión y/o la resistencia al rayado. Tales polietilenos son particularmente atractivos, ya que las propiedades de dureza y resistencia a la abrasión minimizan la producción de retenes, muescas e imperfecciones que, posteriormente, pueden iniciar una grieta, mientras que un mejor rendimiento de CLG significa que si una grieta se desarrolla, lo hace durante un período de tiempo más largo, de ese modo mejora la vida útil de una tubería.

Por lo tanto, todavía hay una necesidad de polietileno para la fabricación de tuberías que exhiban un CLG mejorado sin una reducción concomitante de la PLG. Los polietilenos que adicionalmente muestran una resistencia a la abrasión

comparable o aumentada y/o la dureza y/o resistencia al rayado de las tuberías de polietileno bimodales actuales, y, por lo tanto, reducen la probabilidad de que se produzca un arañazo iniciador de CLG, serían particularmente atractivos. Por supuesto, cualquier polietileno de nuevo desarrollo también debe ser procesable como se indica mediante un MFR₅ en el intervalo aceptado para aplicaciones de tuberías, por ejemplo 0,2-1,4 g/10 min.

- 5 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que un polietileno multimodal (preferentemente polietileno que tiene una composición trimodal y/o polietileno que tiene una distribución de peso molecular trimodal) y que comprende una cantidad relativamente pequeña (por ejemplo, el 0,5-9,5 % en peso de polietileno) de un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto exhibe esta combinación de propiedades altamente deseable. Teniendo en cuenta la pequeña cantidad de copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto presente, el grado en que el CLG se mejora sin que produzca un efecto perjudicial sobre las otras propiedades clave (por ejemplo, PLG, dureza, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado y capacidad de procesamiento) es sorprendente. Incluso hay evidencia de que el CGS, la dureza y la resistencia al rayado es mejor cuando la composición de polímero tiene una menor cantidad de copolímero de etileno de superior peso molecular que cuando se tiene una cantidad mayor.

10 Una cuestión importante adicional es cómo fabricar el polietileno multimodal. Tales polímeros pueden fabricarse por, por ejemplo, extrusión de la mezcla de polímeros polimerizados por separado o mediante polimerizaciones secuenciales. Cuando se utiliza la polimerización secuencial, en general, los polímeros se preparan en el orden de peso molecular creciente y/o de contenido de comonómero creciente o de peso molecular decreciente y/o de contenido de comonómero decreciente.

Sumario de la invención

- 15 20 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polietileno que comprende:
- (i) del 20 al 70 % en peso de un polímero de etileno de inferior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 5.000 a 150.000 g/mol;
 - (ii) del 20 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 700.000 g/mol; y
- 25 (iii) del 0,5 al 9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 2.000.000 g/mol,

en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso mayor que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular y en el que dicho procedimiento comprende las etapas secuenciales (a)-(c):

- 30 (a) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonómero de α-olefina en un primer reactor para producir un polímero de etileno de peso molecular inferior;
- (b) polimerizar etileno y un comonómero de α-olefina en un segundo reactor para producir un segundo copolímero de etileno de peso molecular superior; y
- 35 (c) polimerizar etileno y un comonómero de α-olefina en un tercer reactor para producir un primer copolímero de etileno de peso molecular superior,

en el que cada polimerización se cataliza con un catalizador de Ziegler Natta y la polimerización es semicontinua o continua.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

- 40 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "polietileno" se refiere a un polímero que comprende al menos el 50 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 75 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 85 % en peso y todavía más preferentemente al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "homopolímero de etileno" se refiere a un polímero que consiste esencialmente en unidades de repetición derivadas de etileno. Los homopolímeros pueden, por ejemplo, comprender al menos el 99 %, preferentemente al menos el 99,5 %, más preferentemente al menos el 99,9 % y aún más preferentemente al menos el 99,95 %, por ejemplo, el 100 %, en peso de unidades de repetición derivadas de etileno.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "copolímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende unidades de repetición de etileno y al menos otro monómero. En los copolímeros típicos al menos el 0,05 %, más preferentemente al menos el 0,1 % y aún más preferentemente al menos el 0,4 % en peso de unidades de repetición derivadas de etileno. Típicamente, los copolímeros de etileno no comprenderán más del 15 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómeros distintos de etileno.

Tal como se utiliza en el presente documento, el % en peso se expresa en relación con peso del polietileno, a menos que se especifique lo contrario.

Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "menor" y "mayor" se utilizan de forma relativa. Así, un polímero de etileno de peso molecular menor tiene un peso molecular menor que un polímero de mayor peso molecular.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión polímero de BPM se refiere al polímero de etileno de peso molecular menor.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término APM1 se refiere al primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Tal como se utiliza en el presente documento, el término APM2 se refiere al segundo copolímero de etileno de superior peso molecular. APM1 y APM2 tienen cada uno pesos moleculares más altos que el polímero BPM. APM2 tiene un peso molecular más alto que APM1. Preferentemente, por tanto, el polietileno producido mediante el procedimiento de la invención es trimodal.

10 Siempre que se utilice la expresión "peso molecular", se quiere decir el peso molecular promedio en peso, a menos que se especifique lo contrario.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "multimodal" se refiere a un polímero que comprende una pluralidad de componentes o fracciones, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización y/o mediante el uso de un sistema catalizador de múltiples sitios (por ejemplo, un sistema que tiene más de un tipo de sitio activo) en una etapa o etapa y/o mediante el uso de dos o más catalizadores diferentes en una etapa de polimerización o etapa que resulta en pesos moleculares promedio en peso y distribuciones de peso molecular diferentes de los componentes y/o en diferentes contenidos de comonómero. El prefijo "multi" se refiere al número de componentes diferentes presentes en el polímero. Así, por ejemplo, un polímero que consiste en tres componentes solo se denomina "trimodal".

20 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "composición multimodal" se refiere a una composición que comprende una pluralidad de componentes o fracciones, que son cada uno diferente en composición. Preferentemente, los componentes o fracciones tienen cada uno una composición constituyente diferente. Así, por ejemplo, una composición que comprende un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno que comprende el 0,1 % en peso de comonómero y un copolímero de etileno que comprende el 0,5 % en peso de comonómero es una composición multimodal, específicamente una composición trimodal.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "distribución multimodal del peso molecular" se refiere a la forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción del peso del polímero como una función de su peso molecular. Un polietileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular puede mostrar dos o más máximos o al menos estar claramente ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales. Además, la multimodalidad puede mostrarse como una diferencia en las curvas de la temperatura de fusión o de cristalización de los componentes. En contraste, un polímero que comprende un componente producido en condiciones de polimerización constante se denomina en el presente documento unimodal.

30 Como se usa en el presente documento, el término sistema catalizador se refiere a la entidad activa total que cataliza la reacción de polimerización. Típicamente, el sistema catalizador es un sistema catalizador de coordinación que comprende un compuesto de metal de transición (el sitio precursor activo) y un activador (a veces denominado cocatalizador), que es capaz de activar el compuesto de metal de transición.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión catalizador de "Ziegler Natta (ZN)" se refiere a un catalizador que comprende, preferentemente, un componente de metal de transición (por ejemplo, Ti) que está unido por sigma a sus ligandos y un activador (por ejemplo, un compuesto organometálico que contiene Al). Los catalizadores de Ziegler Natta preferidos comprenden, opcionalmente, un material de construcción de las partículas.

40 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "polimerización en suspensión" se refiere a una polimerización en la que el polímero se forma como un sólido en un líquido. El líquido puede ser un monómero del polímero. En este último caso, la polimerización se refiere, a veces, a una polimerización en masa. La expresión polimerización en suspensión abarca lo que veces en la técnica se hace referencia a polimerización supercrítico, es decir una polimerización en la que el polímero es un sólido suspendido en un fluido que está relativamente cerca de su punto crítico, o si el líquido es una mezcla, su punto seudocrítico. Un fluido puede considerarse relativamente cerca de su punto crítico si su factor de compresibilidad es menos del doble de su factor de compresibilidad crítico o, en el caso de una mezcla, su factor de compresibilidad seudocrítica.

45 50 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "polimerización de múltiples etapas" se refiere a una polimerización que se lleva a cabo en dos o más etapas. Generalmente, cada etapa se lleva a cabo en un reactor separado. La expresión polimerización de múltiples etapas se utiliza de forma intercambiable con la polimerización de múltiples etapas.

Polietileno

55 El polietileno final para su procesamiento artículos (por ejemplo, tuberías) contendrá a menudo aditivos tales como negro de humo y colorantes como se describe a continuación que, por lo general, se mezclan en el polietileno como

una mezcla madre concentrada una vez completada la síntesis de polietileno. Los siguientes detalles en relación con el polietileno se refieren al polietileno *per se* y no incluyen ningún tipo de aditivo adicional a menos que se indique explícitamente.

5 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es multimodal. El polietileno tiene una distribución multimodal (por ejemplo, trimodal) del peso molecular. Preferentemente, el polietileno tiene una composición multimodal (por ejemplo, trimodal).

La cantidad total de monómero de etileno presente en el polietileno de la presente invención es preferentemente del 50 al 99,9 % en peso, más preferentemente del 50 al 99,5 % en peso, aún más preferentemente del 75 al 99,0 % en peso, por ejemplo, del 85 al 97 % en peso. Particularmente preferentemente, la cantidad total de monómero de etileno en el polietileno es del 92 al 99,8 % en peso y más preferentemente, del 98 al 99,9 % en peso.

10 El contenido total de comonómero del polietileno de la presente invención es, preferentemente, del 0,1 al 10 % en peso, todavía más preferentemente del 0,2 al 5 % en peso y aún más preferentemente del 0,3 al 3 % en peso. Cuando se afirma en el presente documento que la cantidad de un monómero dado presente en un polímero es una cierta cantidad, debe entenderse que el monómero está presente en el polímero en forma de una unidad de repetición. El 15 experto en la materia puede determinar fácilmente cuál es la unidad de repetición para cualquier monómero dado. El comonómero es una o más (por ejemplo, una) α -olefina. Particularmente preferentemente, el comonómero se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, sin embargo, la α -olefina es 1-buteno.

20 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, un polietileno de alta densidad (HDPE). El HDPE tiene la ventaja de tener un peso relativamente bajo inherente, pero una resistencia mecánica alta, resistencia a la corrosión resistencia química y estabilidad a largo plazo. Preferentemente, el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene una densidad de 935 a 910 kg/m³, más preferentemente 935 a 970 kg/m³, aún más preferentemente de 940 a 965 kg/m³ y aún más preferentemente de 945 a 962 kg/m³.

25 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene preferentemente un MFR₅ de 0,05 a 2,0, más preferentemente de 0,05 a 1,0, aún más preferentemente de 0,1 a 0,75 y aún más preferentemente de 0,15 a 0,6 g/10 min. Este es un intervalo aceptable de aplicaciones de tuberías, es decir, asegura que el polietileno puede estar moldeado por extrusión.

30 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene, preferentemente, una temperatura de fusión de 100-140 °C, aún más preferentemente de 110 a 138 °C y aún más preferentemente 120 a 135 °C.

35 El Mn (peso molecular promedio en número) del polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, 1.000-50.000 g/mol, aún más preferentemente 3.000-40.000 g/mol y aún más preferentemente de 5.000-30.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso (Mw) del polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, 100.000-1.000.000 g/mol, aún más preferentemente 150.000-750.000 g/mol y aún más preferentemente de 200.000-500.000 g/mol.

40 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es multimodal. Particularmente preferentemente, el polietileno de la invención es trimodal. Preferentemente, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polietileno es de 5 a 100, más preferentemente de 10 a 50.

45 La trimodalidad y la amplia distribución de peso molecular del polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención aseguran que se puede lograr un equilibrio atractivo de las propiedades del polímero. En particular, la presencia de una pequeña cantidad, es decir, el 0,5-9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, y, especialmente, un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto, da polietileno con una excelente resistencia al CLG, así como alta resistencia a la PLG, resistencia a los arañazos y dureza.

Polímero de inferior peso molecular

50 El polímero de inferior peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención puede ser un homopolímero de etileno o copolímero de etileno. Los copolímeros preferentes comprenden uno o más (por ejemplo, uno) comonómeros de α -olefina. Los monómeros de α -olefina preferentes se seleccionan de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, la α -olefina es 1-buteno. Preferentemente, sin embargo, el polímero de etileno de inferior peso molecular es un homopolímero de etileno.

55 Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad de 920 a 980 kg/m³ y, más preferentemente, de 920 a 970 kg/m³. En algunos casos, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad, preferentemente, de 930-965 kg/m³ y, más preferentemente, de 940-960 kg/m³. Aún más preferentemente,

sin embargo, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene una densidad de 960-975 kg/m³ y, más preferentemente, de 967-972 kg/m³.

Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene un MFR₂ de 10 a 5000 g/10 min, aún más preferentemente de 20 a 2000 g/10 min y aún más preferentemente de 50 a 1500 g/10 min.

5 El polímero de etileno de inferior peso molecular tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

El polímero de etileno de inferior peso molecular, preferentemente, tiene una temperatura de fusión de 120-140 °C, aún más preferentemente de 125-138 °C y aún más preferentemente 127-135 °C.

10 El Mn del polímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, 1.000-100.000 g/mol, aún más preferentemente 1.500-80.000 g/mol y aún más preferentemente 2.000-60.000 g/mol, por ejemplo, 2500-5000 g/mol.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, 5.000-100.000 g/mol, más preferentemente 10.000-100.000 g/mol y aún más preferentemente 15.000-80.000 g/mol, por ejemplo, 17000-35000 g/mol.

15 El Mw/Mn del polímero de etileno de inferior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 18, aún más preferentemente 4 a 15 y aún más preferentemente de 5 a 13.

La cantidad del polímero de etileno de inferior peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, del 30 al 70 % en peso, más preferentemente del 35 al 65 % en peso, aún más preferentemente del 40 al 60 % en peso y aún más preferentemente del 45 al 55 % en peso, en el que el % en peso se basa en el peso del polietileno.

20 El polímero de etileno de inferior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Primer polímero de superior peso molecular

El primer polímero de superior peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es un copolímero de etileno que comprende uno o más (por ejemplo, uno) comonómeros de α-olefina. Los comonómeros α-olefina preferidos se seleccionan de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno,

25 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, es decir, preferentemente, el primer polímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

La cantidad de monómero de etileno presente en el primer polímero de superior peso molecular es, preferentemente, del 50 al 99,9 % en peso y, más preferentemente, del 50 al 99,5 % en peso. En algunos primeros polímeros de superior

30 peso molecular, la cantidad de monómero de etileno presente es, preferentemente, del 75-99,0 % en peso, por ejemplo, del 85 al 97 % en peso basado en el peso del copolímero. En primeros polímeros de superior peso molecular más preferidos, la cantidad de monómero de etileno presente es, preferentemente, del 90 al 99,8 % en peso y, más preferentemente, del 98 al 99,7 % en peso basado en el peso del copolímero. El contenido total de comonómero del

35 primer polímero de superior peso molecular es, preferentemente, del 0,1 al 9,5 % en peso, todavía más preferentemente del 0,2 al 4,5 % en peso y aún más preferentemente del 0,3 al 2,5 % en peso basado en el peso del copolímero. Preferentemente, el contenido de comonómero (basado en % en peso) del primer polímero de superior peso molecular es de más del 200 %, más preferentemente más del 400 % y aún más preferentemente más del 900 % más alta que el del copolímero de inferior peso molecular.

40 Preferentemente, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 880-960 kg/m³ y, más preferentemente, de 880-940 kg/m³. En algunas realizaciones, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 890-930 kg/m³ y, más preferentemente, de 890-920 kg/m³. Más preferentemente, sin embargo, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 920-955 kg/m³ y, más preferentemente, de 930-950 kg/m³.

45 Preferentemente, el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un MFR₂₁ de 0,1 a 10 g/10 min, aún más preferentemente un MFR₂₁ de 0,2 a 5 g/10 min y aún más preferentemente un MFR₂₁ de 0,3 a 4 g/10 min.

El primero copolímero de etileno de superior peso molecular tiene, preferentemente, una FRR (MFR₅/MFR₂) de 2,6 a 10, más preferentemente de 2,9 a 8 y aún más preferentemente de 3 a 6.

El Mn del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, 10.000-150.000 g/mol, aún más preferentemente 20.000-125.000 g/mol y aún más preferentemente 30.000-100.000 g/mol.

50 El peso molecular promedio en peso (Mw) del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es mayor que el Mw del polímero de etileno de inferior peso molecular. Preferentemente, el Mw del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es de más del 100 %, más preferentemente más del 200 % y aún más preferentemente el 400 % más alto que el Mw del polímero de etileno de inferior peso molecular. El peso molecular promedio en peso (Mw) del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es de 200.000-700.000 g/mol.

El Mw/Mn del primer copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 25, más preferentemente 4 a 20 y aún más preferentemente de 5 a 18.

- 5 La cantidad del primer polímero de etileno de superior peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es, preferentemente, en el intervalo del 30 al 70 % en peso, más preferentemente del 35 al 65 % en peso, aún más preferentemente del 40 al 60 % en peso y aún más preferentemente del 45 al 50 % en peso, en el que el % en peso se basa en el peso del polietileno.

El primer copolímero de etileno de superior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Segundo polímero de superior peso molecular

- 10 El segundo polímero de superior peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención es un polímero de etileno que comprende uno o más (por ejemplo, uno) comonómeros de α -olefina. Los comonómeros α -olefina preferidos se seleccionan de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, es decir, preferentemente, el segundo polímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

- 15 La cantidad de monómero de etileno presente en el segundo polímero de superior peso molecular es, preferentemente, del 50 al 99,5 % en peso, aún más preferentemente del 75 al 99,0 % en peso, por ejemplo, del 85 al 97 % en peso basado en el peso del copolímero. El contenido total de comonómero del segundo polímero de superior peso molecular es, preferentemente, del 0,1-30 % en peso, todavía más preferentemente del 0,5-25 % en peso y aún más preferentemente del 1-20 % en peso, por ejemplo, del 2-10 % en peso basado en el peso del copolímero.

- 20 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero en % en peso más alto que el primer copolímero de superior peso molecular. Preferentemente, el contenido de comonómero (basado en % en peso) del segundo copolímero de superior peso molecular es de más del 50 % más alto, más preferentemente más del 100 % más alto y aún más preferentemente más del 300 % más alto que el del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Cuando, por ejemplo, el polímero de etileno de inferior peso molecular es un homopolímero, esto proporciona un polietileno que tiene una composición multimodal, específicamente trimodal.

- 25 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una densidad de 875 a 935 kg/m³. Algunos copolímeros de etileno de superior peso molecular preferidos tienen una densidad de 885-920 kg/m³ y, más preferentemente, de 890-915 kg/m³. No obstante, los copolímeros de etileno de superior peso molecular más preferidos tienen una densidad de 890-930 kg/m³ y, todavía más preferentemente, de 905-925 kg/m³.

- 30 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un MFR₂₁ de 0,001 a 40 g/10 min, aún más preferentemente de 0,005 a 30 g/10 min, aún más preferentemente de 0,006 a 20 g/10 min, con especial preferencia de 0,007 a 10 g/10 min, por ejemplo, de 0,0075 a 1 g/10 min.

- 35 Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene una FRR (MFR₂₁/MFR₅) de 4,4-20, más preferentemente de 6-18 y aún más preferentemente de 7-15.

El Mn del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, 20.000-500.000 g/mol, aún más preferentemente 30.000-400.000 g/mol y aún más preferentemente 40.000-300.000 g/mol.

- 40 El peso molecular promedio en peso (Mw) del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es mayor que el Mw del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. Aún más preferentemente, el Mw del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es del 5 al 1.250 %, aún más preferentemente del 10 al 1000 % y aún más preferentemente del 15 al 750 %, por ejemplo, del 30 al 300 % mayor que el Mw del primer copolímero de etileno de superior peso molecular. El peso molecular promedio en peso (Mw) del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular está preferentemente en el intervalo de 200.000-2.000.000 g/mol y especialmente más preferentemente 500.000-1.500.000. Este polímero puede considerarse como un copolímero de etileno de peso molecular ultraalto.

- 45 El Mw/Mn del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es, preferentemente, de 3 a 30, más preferentemente 4 a 25 y aún más preferentemente de 5 a 23.

- 50 La cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular presente en el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención está en el intervalo del 0,5 al 9,5 % en peso. Preferentemente, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es mayor que el 1,0 % en peso, por ejemplo, el 1,2 % en peso o el 1,5 % en peso. Preferentemente, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es menor del 9,5 % en peso, por ejemplo, el 9,0 % en peso o el 8,5 % en peso. En algunos polietilenos producidos mediante el procedimiento de la presente invención, la cantidad del segundo copolímero de etileno de peso molecular es, preferentemente, del 1,2 al 8,5 % en peso, más preferentemente del 1,0 al 7,5 % en peso, todavía más preferentemente del 1,5 al 6,0 % en peso y todavía más preferentemente del 3 al 6 % en peso, en el que el % en peso

se basa en el peso del polietileno.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se planteó la hipótesis de que la introducción de una cantidad relativamente alta de comonómero al copolímero de etileno que solo está presente en una cantidad pequeña significa que el comonómero se incorpora en las cadenas más largas presentes en el copolímero, así como en sus cadenas más cortas. Esto significa que el nivel de cadenas laterales presentes en el copolímero se incrementa y, correspondientemente, también se incrementa el entrelazamiento de las cadenas. Se cree que estos efectos contribuyen ambos a la mejora del rendimiento de CLG. Al mismo tiempo, sin embargo, debido a que solo una pequeña cantidad del polietileno se modifica de esta manera, hay pocos, si hay alguno, efectos perjudiciales sobre la PRG observada en general en la técnica anterior.

- 10 El segundo copolímero de etileno de superior peso molecular es un polímero de Ziegler Natta, es decir, se prepara mediante polimerización catalizada de Ziegler Natta.

Procedimiento

El polietileno descrito en el presente documento se prepara en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas. Cuando se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas, los reactores pueden estar en paralelo o en serie, pero se prefiere la disposición en serie. Si los componentes poliméricos se producen en una disposición paralela, los polvos se mezclan preferentemente y se extruyen para la homogeneización.

Sistemas catalizadores

El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención se prepara usando un catalizador de Ziegler-Natta. Preferentemente, el polietileno se prepara usando uno o más sistemas de catalizador de Ziegler Natta. Preferentemente, el polietileno se prepara usando un sistema catalizador de Ziegler Natta, por ejemplo, en cada etapa de la polimerización de múltiples etapas.

El sistema catalizador de Ziegler Natta comprende, preferentemente, un componente de metal de transición y un activador. Preferentemente, el componente de metal de transición, cuando se añade a la reacción de polimerización, está contenido dentro de las partículas sólidas. Preferentemente, al menos parte del activador, denominado en ocasiones cocatalizador, se añade a la reacción de polimerización en forma de un líquido o solución.

Sistema catalizador de Ziegler Natta

Componente de metal de transición

El sitio activo del sistema catalizador es un metal de transición. Grupo 4 (por ejemplo, Ti, Zr, Hf) o 5 (por ejemplo, V, Nb, Ta)) son los metales de transición preferentes, en particular los metales del Grupo 4, y en especial Ti. En los catalizadores de Ziegler Natta particularmente preferentes solo están presentes metales de transición del grupo 4 (por ejemplo, Ti).

Durante la preparación del sistema catalizador se prefiere utilizar metales de transición en forma de compuestos alcoxi o haluro, especialmente cloruros. Particularmente preferentemente Ti, en la etapa de su introducción en el procedimiento de preparación del sistema catalizador, se proporciona como $TiCl_4$.

- 35 El contenido de metal de transición en el catalizador sólido final basado en el peso del componente catalizador seco, sólido es, preferentemente, de 0,1 a 5 mmol/g.

Preferentemente, las partículas de catalizador sólido finales también comprenden un metal del grupo 2, preferentemente un compuesto de magnesio, aún más preferentemente un compuesto de Mg-Cl, por ejemplo, $MgCl_2$.

- 40 El compuesto de magnesio se puede introducir en la preparación del catalizador como el Mg-Cl (por ejemplo, el propio compuesto $MgCl_2$), pero se prefiere que sea *in situ* en el procedimiento de preparación del catalizador para asegurar un alto grado de dispersión, el contacto con el metal de transición y la porosidad. El experto en la materia sabe cómo llevar a cabo una reacción de este tipo *in situ*.

El contenido de Mg en el catalizador sólido final basado en el peso del componente catalizador seco, sólido es, preferentemente, del 1-25 % en peso.

- 45 Material de construcción de partículas

El material de construcción de las partículas presente en el sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler Natta puede ser un vehículo de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania, o puede ser compuestos de Mg o Ca, tales como cloruros, oxichloruros, alquilos o alcóxidos o sales metálicas con aniones orgánicos. Preferentemente, sin embargo, el material es sílice o $MgCl_2$ con la opción de otros componentes.

- 50 Aún más preferentemente, el material es $MgCl_2$. Esto es particularmente ventajoso en la polimerización para producir el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular.

Cuando está presente, el material de construcción de partículas comprende, preferentemente, el 30-90 % en peso del catalizador final, seco, sólido. Si el material de construcción de partículas comprende compuestos de Mg-Cl, típicamente el material de construcción también funcionará como el compuesto de magnesio descrito anteriormente. Si el material de construcción de partículas es un óxido de metal, las partículas de óxido de metal típicamente definen el sistema catalizador de la morfología externa final y los otros componentes del sistema catalizador se sintetizarán en el interior de sus poros.

Activador y componentes adicionales

El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. A veces se denomina cocatalizador. Los activadores útiles son, entre otros, alquilos de aluminio y compuestos de alcoxi de aluminio. Los activadores especialmente preferidos son alquilos de aluminio, en particular, trialquilos de aluminio (por ejemplo, trimetil aluminio, trietyl aluminio y tri-isobutil aluminio). El activador se usa, preferentemente, en exceso al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa un alquilo de aluminio como un activador, la relación molar del aluminio en el activador con el metal de transición en el componente de metal de transición es, preferentemente, de 1 a 500 mol/mol, preferentemente de 2 a 100 mol/mol, por ejemplo, de 5 a 50 mol/mol. El activador no es típicamente parte del catalizador sólido, catalizador de partículas, pero añadió al reactor de polimerización como un líquido.

El sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler Natta puede comprender adicionalmente coactivadores y/o modificadores. Por tanto, por ejemplo, dos o más compuestos de aluminio de alquilo como se ha descrito anteriormente se pueden usar y/o los componentes del sistema catalizador se pueden combinar con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio, para modificar la actividad y/o selectividad del sistema catalizador como es conocido en la materia.

Preparación del sistema catalizador

El sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler Natta se puede preparar por procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se divulga en los documentos US6828267, US4081674 y US4792588.

Las partículas del sistema catalizador sólido pueden lavarse opcionalmente antes de su uso para eliminar el metal de transición no unido. En la partícula del sistema catalizador final añadido a la polimerización, solo cantidades muy pequeñas de metal de transición deben ser extraíbles en alcanos a 80 °C.

El tamaño promedio de partícula de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 1 a 250 micrómetros, más preferentemente de 4 a 100 micrómetros, aún más preferentemente de 6 a 30 micrómetros, por ejemplo, de 10 a 25 micrómetros. Las partículas son, preferentemente, esféricas.

El área de superficie de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 1 a 500 m²/g, más preferentemente de 2 a 300 m²/g. El volumen de poro de las partículas del sistema catalizador está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 cm³/g, preferentemente de 0,2 a 1,5 cm³/g.

Procedimientos de polimerización de varias etapas

El polietileno descrito en el presente documento se prepara en un procedimiento de polimerización de varias etapas. Preferentemente, el polietileno se prepara en tres etapas o pasos, aún más preferentemente en tres reactores diferentes. El procedimiento es semicontinuo o continuo.

El polietileno descrito en el presente documento se puede preparar mediante, por ejemplo, reacciones de polimerización en suspensión, gas y/o soluciones. La polimerización en fase gaseosa y la polimerización en fase de suspensión se denominan colectivamente polimerización de forma de partículas. Preferentemente, el procedimiento de la presente invención comprende polimerización de forma de partículas. Aún más preferentemente el procedimiento de la presente invención comprende reacciones de polimerización en suspensión. La polimerización se lleva a cabo preferentemente en reactores de bucle de circulación o de tanque agitado convencionales, preferentemente en reactores de tanque agitado. El diluyente es, preferentemente, un hidrocarburo de 3 - 10 átomos de carbono. Preferentemente, es n-hexano o isobutano. Lo más preferentemente, es n-hexano.

Cuando está presente, el comonómero es preferentemente una alfa-olefina de 3 - 10 átomos de carbono. Preferentemente, es propileno, n-buteno, n-penteno, 4-metil-penteno-1, n-hexeno o n-octeno. Si el diluyente es n-hexano, preferentemente el comonómero es propileno, n-buteno, n-penteno o 4-metil-penteno-1. Más preferentemente, el comonómero es n-buteno o n-penteno y lo más preferentemente es n-buteno. Si el diluyente es isobutano, preferentemente el comonómero es n-buteno, n-penteno, 4-metil-penteno-1, hexeno o 1-octeno. Más preferentemente, el comonómero es n-buteno, n-penteno, n-hexeno o n-octeno, y más preferentemente es n-hexeno.

Condiciones generales de la polimerización en suspensión

Las condiciones para llevar a cabo polimerizaciones en suspensión están bien establecidas en la técnica. La temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C, por ejemplo, 50 a 100 °C. La presión de reacción preferentemente estará en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, por ejemplo, 100 a 700 MPa o de 20 a 500 MPa. El

tiempo total de residencia en los reactores está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, por ejemplo, de 1 a 4 horas. El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100 °C. Los diluyentes preferidos incluyen n-hexano, isobutano y propano, especialmente n-hexano.

5 El hidrógeno también se alimenta preferentemente en al menos uno, y más preferentemente al menos dos, de los reactores para funcionar como un regulador del peso molecular. Cuando se utiliza, la proporción de presiones parciales en los reactores entre hidrógeno y etileno es 0,001 - 5.

Las reacciones de polimerización se llevan a cabo como un procedimiento continuo o semicontinuo. Por lo tanto, los monómeros, el diluyente y el hidrógeno se alimentan preferentemente de forma continua o semicontinua en el reactor. Además, suspensión de cualquier reactor anterior puede alimentarse de forma continua o semicontinua.

10 Preferentemente, el sistema catalizador, cuando se requiere una alimentación directa, también se alimenta de forma continua o semicontinua en el reactor. Aún más preferentemente la suspensión de polímero se retira del reactor de forma continua o semicontinua. Por semicontinua se quiere decir que la adición y/o extracción se controla de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo, entre 20 segundos a 2 minutos, durante al menos el 75 % (por ejemplo, el 100 %) de la duración de la polimerización.

15 Preferentemente, la concentración de polímero presente en el reactor durante la polimerización está en el intervalo del 15 al 55 % en peso basado en, por ejemplo, la suspensión total, más preferentemente del 25 al 50 % en peso basado en el total de, por ejemplo, estiércol líquido. Tal concentración se puede mantener mediante el control de la velocidad de adición de monómero, la velocidad de adición del diluyente (si está presente) y el sistema catalizador y, en cierta medida, la velocidad de eliminación de polímero, por ejemplo, la suspensión de polímero del, por ejemplo, reactor de suspensión.

Condiciones de la polimerización en fase gaseosa

20 Las condiciones para llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa están bien establecidas en la técnica. Cada sistema de reactor comprende típicamente un reactor y un sistema de refrigeración y reciclaje de gas, en el que el sistema de refrigeración y reciclaje condensa opcionalmente parte del gas. La temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 50 a 125 °C, por ejemplo, 70 a 120 °C. La presión de reacción está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, por ejemplo, 1 a 3 MPa. El tiempo total de residencia en los reactores está preferentemente en el intervalo de 2 a 9 horas, por ejemplo 3 a 7 horas. Los gases inertes tales como el nitrógeno y los alcanos bajo punto de ebullición, por ejemplo, isopentano, están preferentemente presentes.

25 30 El hidrógeno también se alimenta preferentemente en al menos dos de los sistemas de reactor para funcionar como un regulador del peso molecular. Cuando se utiliza, la proporción de presiones parciales en los reactores entre hidrógeno y etileno es preferentemente de 0,001 a 5.

35 40 Las reacciones de polimerización se llevan a cabo como un procedimiento continuo o semicontinuo. Por lo tanto, los monómeros, hidrógeno, nitrógeno y los hidrocarburos volátiles se alimentan preferentemente de forma continua o semicontinua en el sistema reactor. Asimismo, el polvo de polímero de cualquier reactor anterior se alimenta preferentemente de manera continua o semicontinua. Preferentemente, el sistema catalizador, cuando se requiere una alimentación directa, también se alimenta de forma continua o semicontinua en el reactor. Aún más preferentemente, el polímero se retira del reactor de forma continua o semicontinua. Por semicontinua se quiere decir que la adición y/o extracción se controla de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo, entre 20 segundos a 5 minutos, por lo menos durante el 75 % (por ejemplo, el 100 %) de la duración de la polimerización.

45 Las partículas de los procedimientos pueden ser de naturaleza híbrida, comprendiendo dos reactores de fase de suspensión y de gas.

Procedimiento de polimerización en solución

50 55 En este tipo de procedimiento, el polímero está en solución, preferentemente en un hidrocarburo de C₆₋₁₀ saturado líquido, en los reactores. La temperatura está preferentemente en el intervalo de 90 - 320 °C. Preferentemente, la temperatura aumenta para cada etapa de polimerización. La presión de reacción está preferentemente en el intervalo de 2 a 20 MPa. Preferentemente, la presión de reacción disminuye para cada etapa. El tiempo total de residencia en los reactores es, preferentemente, de 3 minutos a 1,5 horas. El disolvente se elimina preferentemente a partir del polímero por desvolatilización de la masa fundida de polímero.

Procedimiento preferido

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polietileno que comprende:

- (i) el 20-70 % en peso de un polímero de etileno de peso molecular inferior, que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 5.000 a 150.000 g/mol;
- 55 (ii) el 20-70 % en peso de un primer copolímero de etileno de peso molecular superior, que tiene un peso molecular

promedio en peso Mw de 200.000 a 700.000 g/mol; y

(iii) el 0,5-9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de peso molecular superior, que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 2.000.000 g/mol,

5 en el que dicho segundo copolímero de etileno de peso molecular superior tiene un peso molecular promedio en peso mayor que dicho primer copolímero de etileno de peso molecular superior y en el que dicho procedimiento comprende las etapas secuenciales (a)-(c):

(a) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonómero de α -olefina en un primer reactor para producir un polímero de etileno de inferior peso molecular (BPM);

10 (b) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un segundo reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular (APM2); y

(c) polimerizar el comonómero de etileno y de una α -olefina en un tercer reactor para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular (APM1), en el que cada polimerización se cataliza mediante un catalizador de Ziegler Natta y la polimerización es semicontinua o continua.

15 El polietileno es multimodal. Preferentemente, el polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal. Preferentemente, el polietileno tiene una composición multimodal.

20 En este procedimiento de la invención, el polietileno se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en la secuencia de polímero de etileno de peso molecular, segundo el copolímero de etileno de peso molecular superior y, después, el primer copolímero de etileno de peso molecular superior. El polietileno multimodal se prepara preparando sus componentes del polímero de etileno en la secuencia desde un peso molecular menor a un peso molecular mayor y, después, el segundo peso molecular mayor, es decir, el peso molecular de los componentes aumenta según el orden BPM<APM1<APM2. En un procedimiento preferido adicional, el polietileno multimodal se prepara mediante la preparación de sus componentes de polímero de etileno en secuencia desde el contenido de comonómero menor al contenido de comonómero mayor y, después, el segundo contenido de comonómero mayor, es decir, el contenido de comonómero de los componentes aumenta en el orden BPM<APM1<APM2. Preferentemente, el APM2 tiene el contenido de comonómero más alto y el peso molecular más alto.

25 En un procedimiento preferido, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, al menos algunos de dicho polímero de etileno de inferior peso molecular están presentes en dicho segundo reactor. En un procedimiento preferido adicional sólo una parte del copolímero de etileno de inferior peso molecular está presente en el segundo reactor. Preferentemente, la otra porción de polímero de etileno de inferior peso molecular se transfiere directamente a la polimerización del primer copolímero de etileno de superior peso molecular en el tercer reactor. En un procedimiento adicional preferido, durante dicha polimerización para producir un primer copolímero de etileno de peso molecular mayor, dicho polímero de etileno de peso molecular menor y dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molécula están presentes en dicho tercer reactor. Por tanto, cualquier polímero de etileno de menor peso molecular que no está presente en dicho segundo reactor preferentemente pasa directamente al tercer reactor.

30 Opcionalmente, la polimerización del segundo y tercer reactor puede realizarse como polimerización en diferentes zonas con diferentes condiciones de polimerización dentro de una sola envoltura del reactor. Sin embargo, esto no es preferible.

35 40 Después de la polimerización en el tercer reactor, el polietileno se obtiene, preferentemente, por centrifugación o evaporación.

45 En este procedimiento preferido, esencialmente todo el catalizador utilizado en los reactores se alimenta preferentemente al primer reactor. Al primer reactor se alimenta también preferentemente con etileno e hidrógeno. El diluyente o disolvente también se alimenta preferentemente si el primer reactor es un reactor de fase en suspensión o disolvente, respectivamente. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el primer reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 270 °C, más preferentemente de 50 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,1 a 22 MPa, preferentemente de 0,1 a 7 MPa, más preferentemente de 0,1 a 20 MPa, preferentemente de 0,2 a 5 MPa, todavía más preferentemente de 0,3 a 2 MPa, por ejemplo, de 0,5 a 1,5 MPa

Presión parcial de etileno: 0,02-20 MPa, más preferentemente 0,05-1,5 MPa, aún más preferentemente 0,1-1 MPa, por ejemplo 0,2-1 MPa

Tiempo de residencia: De 1 minuto a 6 horas, preferentemente de 0,5 a 4 horas, más preferentemente 1-2 horas

Diluyente/disolvente: O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C₄₋₁₀ saturado, preferentemente hexano o isobutano como diluyente, y, aún más preferentemente, hexano como diluyente

Relación de presión parcial de H₂:etileno 5:1 a 0,5:1, preferentemente de 3:1 a 1:1

Comonómero en el reactor: El 0,1 % en peso, preferentemente el 0-0,1 % en peso, más preferentemente el 0 % en peso

Preferentemente, el comonómero opcional es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno y más preferentemente 1-buteno.

5 La polimerización en el primer reactor produce el 20 - 70 % en peso del polietileno total, preferentemente el 35-70 % en peso, aún más preferentemente el 40-60 % en peso y lo más preferentemente el 45-55 % en peso.

El flujo de salida del primer reactor (después de la eliminación de hidrógeno) puede transferirse todo al segundo reactor. Más preferentemente, sin embargo, se divide entre ir directamente al tercer reactor y pasando a través del segundo reactor. Preferentemente, el 5 - 100 % del flujo pasa a través del segundo reactor, más preferentemente del 10 al 70 %, más preferentemente del 15 al 50 %, por ejemplo, el 20 - 40 %. Opcionalmente, los compuestos no deseados se eliminan del flujo. Los componentes más volátiles se separan preferentemente de la corriente de salida del primer reactor, por ejemplo, de tal modo que más del 96 % del hidrógeno se elimina antes de que el flujo entre en el segundo reactor y se elimina más del 80 % del hidrógeno antes de que el flujo entre en el tercer reactor directamente. El flujo que entra en el segundo reactor y el flujo que entra en el tercer reactor directamente, por tanto, comprende principalmente polietileno y diluyente. Preferentemente sustancialmente todo (por ejemplo, todos) el hidrógeno se elimina antes de que el flujo se divida. La división opcional se puede conseguir usando control por medio de mediciones del flujo de masa de, por ejemplo, la suspensión, y/o usando alimentadores volumétricos o cambio del flujo entre el segundo y el tercer reactor en secuencias cortas.

20 En el segundo reactor se alimenta con etileno y comonómero. Una fracción significativa de la alimentación de comonómero es preferentemente corriente de reciclaje no purificada a partir del tercer reactor. El diluyente o disolvente se alimenta preferentemente si el segundo reactor es en fase de suspensión o en fase de solución, respectivamente. Opcionalmente también se alimenta el reactor con hidrógeno. Preferentemente, las condiciones para llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor son las siguientes:

Temperatura: De 50 a 290 °C, preferentemente de 55 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C, aún más preferentemente de 70 a 90 °C

Presión: De 0,05-22 MPa, preferentemente de 0,075-7 MPa, más preferentemente de 0,1-5 MPa, todavía más preferentemente de 0,1-1,6 MPa, por ejemplo, de 0,5-1,1 MPa

Presión parcial de etileno: De 0,02-20 MPa, preferentemente de 0,03-1 MPa, más preferentemente 0,03-0,4 MPa

Relación de presión parcial de H₂:etileno: De 0,000:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,000:1 a 0,01:1

Tiempo de residencia: De 0,2 minutos a 1 hora, preferentemente de 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 2 a 20 minutos

Diluente: O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C₄₋₁₀ saturado, más preferentemente hexano o isobutano como diluyentes, y aún más preferentemente hexano como diluyente

Relación entre la presión parcial de comonómero: etileno en el reactor: De 0,001:1 a 0,2:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,03:1

Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno y más preferentemente 1-buteno.

25 En el segundo reactor, se elabora el 0,5 - 9,5 % en peso del polímero total. Preferentemente, al menos el 1,0 % en peso, por ejemplo, el 10,2 % en peso o el 1,5 % en peso del polietileno total se elaboran en el segundo reactor. Preferentemente, menos del 9,5 % en peso, por ejemplo, el 9,0 % en peso o el 8,5 % en peso del polietileno total se elaboran en el segundo reactor. Particularmente preferentemente se elaboraron del 1,2 al 8,5 % en peso, más preferentemente del 1,0 al 7,5 % en peso, aún más preferentemente el 1,5-6 % en peso y lo más preferentemente el 3-6 % en peso del polietileno total.

30 Esencialmente todo el flujo de salida del polímero del segundo reactor se alimenta preferentemente en el tercer reactor. Este flujo comprende principalmente el polietileno y el diluyente. Opcionalmente, los volátiles se eliminan parcialmente del flujo antes de que entre en el tercer reactor, por ejemplo, el comonómero volátil (por ejemplo, 1-buteno) puede retirarse del flujo. Cualquier flujo de polímero del primer reactor que no entra en el segundo reactor también se alimenta preferentemente en el tercer reactor.

35 El tercer reactor se alimenta con etileno, comonómero e hidrógeno. Preferentemente, se alimenta con diluyente o disolvente si el tercer reactor es en fase de suspensión o en fase de solución, respectivamente. Preferentemente, la cantidad principal de la alimentación de comonómero viene con el polímero del segundo reactor. Preferentemente, las

condiciones para llevar a cabo la polimerización en el tercer reactor son las siguientes:

Temperatura:	De 50 a 320 °C, preferentemente de 50 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C y aún más preferentemente de 70 a 90 °C
Presión:	De 0,1 a 22 MPa, preferentemente de 0,1 a 7 MPa, más preferentemente de 0,1-5 MPa, todavía más preferentemente de 0,1-1,5 MPa, y aún más preferentemente de 0,2-1 MPa
Presión parcial de etileno:	De 0,04 a 20 MPa, más preferentemente de 0,05-1,5 MPa, todavía más preferentemente 0,05-0,6 MPa
Tiempo de residencia:	1 minutos a 4 horas, preferentemente 0,5 a 4 horas, más preferentemente 1-2 horas
Diluente:	O bien ausente (por fase gaseosa) o alcano C ₄₋₁₀ saturada, más preferentemente hexano o isobutano como diluyentes, aún más preferentemente hexano como diluyente
Relación de presión parcial de H ₂ :etileno: Relación entre la presión parcial de comonómero: Etileno en el reactor: de 0,0001:1 a 0,01:1, preferentemente de 0,0003:1 a 0,005:1	De 0,01:1 a 0,5:1, preferentemente de 0,02:1 a 0,2:1 Relación entre la presión parcial de comonómero: Etileno en el reactor: de 0,0001:1 a 0,01:1, preferentemente de 0,0003:1 a 0,005:1

Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno y aún más preferentemente 1-buteno.

La relación molar de comonómero/etileno es preferentemente del 5 al 90 % de los del segundo reactor, más preferentemente el 10 - 40 % de los del segundo reactor. La presión es preferentemente menor en el tercer reactor que en el segundo reactor.

- 5 En el tercer reactor, se elaboran preferentemente el 20 -70 % en peso del polímero total, preferentemente el 30 - 70 % en peso, aún más preferentemente el 35 - 65 % en peso, aún más preferentemente el 40 - 60 % en peso y, lo más preferentemente, el 40-50 % en peso.

Opcionalmente una porción o parte del flujo de salida del tercer reactor se recicla al segundo reactor.

- 10 Después de la polimerización en el tercer reactor, el polietileno se obtiene preferentemente por centrifugación o evaporación.

En tales procedimientos, el polímero de etileno de inferior peso molecular es preferentemente un homopolímero de etileno. El primer polímero de etileno de superior peso molecular es un copolímero de etileno. El segundo polímero de etileno de superior peso molecular es un copolímero de etileno. Preferentemente, la cantidad de dicho segundo polímero de etileno de superior peso molecular es del 0,5 al 9,5 % en peso, más preferentemente del 1 al 9,5 % en peso, aún más preferentemente del 1,5 al 9,5 % en peso y aún más preferentemente del 1,2 al 8,5 % en peso, por ejemplo, el 1,5-6 % en peso.

- 15 En tales procedimientos, preferentemente el segundo polímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero en % en peso más alto que el primer polímero de etileno de superior peso molecular. Preferentemente, el segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero del 1 al 20 % en peso. El segundo copolímero de superior peso molecular comprende uno o más comonómeros de α-olefina, en particular seleccionados preferentemente de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Particularmente preferentemente, el segundo copolímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

- 20 25 En tales procedimientos, preferentemente el primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero del 0,3 al 2,5 % en peso. El primer copolímero de superior peso molecular comprende uno o más comonómeros de α-olefina, por ejemplo, seleccionado de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Particularmente preferentemente, el primer copolímero de superior peso molecular es un copolímero de 1-buteno de etileno.

- 30 35 40 En tal procedimiento, el segundo copolímero de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso de dicho primer copolímero de superior peso molecular. El segundo copolímero de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 2.000.000 g/mol. El primer copolímero de superior peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 700.000 g/mol.

En tales procedimientos, preferentemente el primer copolímero de superior peso molecular está presente en una cantidad del 40-60 % en peso. Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular es un homopolímero de etileno. Preferentemente, el polímero de etileno de inferior peso molecular tiene un MFR₂ de 50-4000 g/10 min.

En tales procedimientos, preferentemente el polietileno tiene una densidad de 945 a 962 kg/m³ y/o un MFR₅ de 0,15-0,6 g/10 min.

En tales procedimientos, cada polimerización es con un catalizador de Ziegler Natta.

- 45 Otras características preferidas de cada componente de polímero y el polietileno son como se ha descrito anteriormente.

El procedimiento preferido de la invención se muestra esquemáticamente en la Figura 1. La Figura 1 muestra cómo se divide el flujo del primer reactor (polímero BPM) entre el segundo reactor (polímero APM2) y el tercer reactor (polímero APM1). La Figura 1 también muestra cómo este procedimiento permite ventajosamente reciclar el diluyente y/o el comonómero. Las líneas discontinuas en la Figura 1 ilustran el reciclaje del comonómero separado del producto de polietileno en cada uno de los reactores. Las líneas continuas finas en la Figura 1 ilustran el reciclaje del diluyente, ya sea en forma purificada o no purificada. Tal como se usa en el presente documento, diluyente no purificado se refiere al diluyente en el que la cera (fracción de PE soluble en hexano) no se ha eliminado y el comonómero no se ha eliminado completamente. En contraste, el hidrógeno puede retirarse opcionalmente y preferentemente, por ejemplo, antes de reciclarlo en el tercer reactor. De manera correspondiente, por diluyente purificado se entiende el diluyente que está esencialmente libre de cera y comonómero.

En procedimientos preferidos, el diluyente purificado comprende el 30-100 % del diluyente total reciclado. Preferentemente, el primer reactor (polímero BPM) se alimenta con diluyente purificado. Preferentemente, el segundo reactor (polímero APM2) se alimenta con diluyente no purificado y/o purificado. Preferentemente, el tercer reactor (polímero APM1) se alimenta con diluyente no purificado y/o purificado. Además, una cantidad (por ejemplo, del 0,1 al 4 % v) de diluyente fresco se añade preferentemente al sistema de reactor, por ejemplo, para reemplazar las pérdidas de diluyente.

En un procedimiento adicional preferido, el primer reactor (polímero BPM), el segundo (polímero APM2) y el tercero (polímero APM1) se alimentan con comonómero fresco y/o comonómero reciclado. Preferentemente, el comonómero no se alimenta en el primer reactor (polímero BPM). Preferentemente, más del 40 % en peso, aún más preferentemente más de 60 % en peso (por ejemplo, del 40 al 80 % en peso) de la alimentación total de comonómero al tercer reactor (APM1) viene con el diluyente y el polímero de flujo desde el segundo reactor (APM2).

Las ventajas del procedimiento que se muestran en la Figura 1 durante un procedimiento convencional en el que los polímeros de peso molecular y contenido de comonómero crecientes se realizan en secuencia incluyen:

- El caudal de masa total del comonómero desde la separación se reduce, ya que la concentración de comonómero es típicamente más baja en el reactor del polímero APM1 que en el reactor del polímero APM2. Esto hace que la separación del comonómero del diluyente y de la cera de polietileno sea más fácil, así como hace que el manejo del comonómero sea más fácil y más barato en los volúmenes más bajos. Además, es ventajoso en los casos en los que algunos de los comonómeros se someten a reacciones químicas no deseadas en el sistema de reciclaje. Durante la transición del producto a un grado que necesite menos comonómero, el volumen necesario para el almacenamiento del comonómero superfluo será menor.
- El volumen del reactor del polímero APM2 puede ser mucho menor, tanto porque la concentración de catalizador es mucho más alta allí, y puesto que la presión normalmente sería mayor que al principio del procedimiento. También, en el reactor del polímero APM2 es más fácil incorporar el comonómero de contenido típicamente bastante alto ya que el tiempo de residencia del catalizador en el sistema reactor en la etapa de polímero APM2 es menor que en el procedimiento convencional, y la capacidad de los catalizadores de Ziegler para incorporar comonómero disminuye con el aumento del tiempo de residencia.
- Una fracción alta del diluyente reciclado se puede utilizar como diluyente no purificado.
- Menor consumo de catalizador a igual tiempo de residencia total (ver ejemplos) en los tres reactores.
- Es posible reciclar la mezcla de comonómero y diluyente al segundo reactor.
- Es posible reciclar el diluyente del tercer reactor de vuelta al primer reactor sin la eliminación de comonómero cuando el polímero BPM es un copolímero o si una cantidad menor de comonómero puede tolerarse en el polímero BPM.

También hay que señalar en el presente documento que, si bien la polimerización se ha descrito en relación con una secuencia de tres etapas y tres reactores, puede incorporarse en una secuencia más larga (por ejemplo, cuatro o más etapas) que comprenda más reactores por supuesto. Por ejemplo, independientemente del procedimiento utilizado, puede haber opcionalmente un reactor posterior al tercer reactor. Esto produce, preferentemente, un copolímero. En este reactor se produciría el 1 - 30 % en peso del polímero total, más preferentemente el 2-20 % en peso (por ejemplo, el 2-9,5 % en peso), aún más preferentemente del 3 a 15 % en peso, por ejemplo, el 4-9,5 % en peso. Del mismo modo puede haber un reactor (por ejemplo, un reactor de prepolymerización) antes del primer reactor mencionado anteriormente.

Procesamiento aguas abajo

Cuando el polietileno final se obtiene a partir de un reactor de suspensión, el polímero se retira del mismo y el diluyente se separa del mismo, preferentemente, mediante evaporación o filtración. La mayor parte del diluyente y el comonómero no convertido se recicla preferentemente de nuevo al reactor o los reactores de polimerización. Preferentemente, el polímero se seca después (por ejemplo, para eliminar los residuos de los líquidos y gases desde el reactor). Opcionalmente, el polímero se somete a una etapa de eliminación de cenizas, es decir, hasta el lavado

con un alcohol, opcionalmente mezclado con un hidrocarburo líquido, o agua. Preferentemente no hay ninguna etapa de eliminación de cenizas.

Con el fin de que el polietileno pueda manejarse sin dificultad, tanto dentro como aguas abajo del procedimiento de polimerización, el polietileno de los reactores está preferentemente en un estado de flujo libre, preferentemente por tener partículas relativamente grandes de alta densidad aparente, por ejemplo, menos del 20 % en peso del polvo de polímero es menor que 100 micrómetros de tamaño, y la densidad aparente suelta siendo mayor de 300 kg/m³.

Preferentemente, los procedimientos de la polimerización hasta la salida de nodulización del extrusor se llevan a cabo bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, N₂).

Los antioxidantes se añaden, preferentemente, (estabilizantes de procedimiento y antioxidantes a largo plazo) al polietileno. Como antioxidante, todos los tipos de compuestos conocidos para este fin se pueden usar, tales como fenoles con impedimento estérico o semiimpedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estéricamente impedidas, fosfatos orgánicos y compuestos que contienen azufre (por ejemplo, tioéteres). Otros aditivos (antibloqueo, lotes maestros de color, antiestáticos, agentes de deslizamiento, cargas, absorbentes de UV, lubricantes, neutralizadores de ácidos y fluoroelastómeros y otros agentes de procesamiento de polímeros) se pueden añadir opcionalmente al polímero.

Si el polietileno se va a utilizar para la fabricación de la tubería, un pigmento (por ejemplo, negro de carbón) se añade preferentemente antes de la extrusión. Los pigmentos se añaden preferentemente en forma de un lote maestro.

El polietileno es preferentemente extruido y se granula en gránulos. Los gránulos preferidos tienen una densidad aparente suelta superior a 400 kg/m³ y menos del 10 % en peso de los gránulos menores de 2 mm de tamaño.

Otros aditivos (por ejemplo, agentes de procesamiento de polímeros o antibloqueo) pueden añadirse después de la sedimentación del polietileno. En este caso, los aditivos se usan preferentemente como lotes maestros y los gránulos se mezclan con ella antes de ser, por ejemplo, moldeado en artículos.

Composición de polietileno

La composición que comprende el polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene, preferentemente, al menos una de las siguientes propiedades.

El polietileno preferentemente tiene un tiempo de FNCT hasta un fallo de más de 10 horas, más preferentemente mayor de 15 horas y aún más preferentemente mayor de 20 horas, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. El tiempo máximo de FNCT hasta el fallo puede ser, por ejemplo, de 50 horas.

El polietileno tiene, preferentemente, un impacto de Charpy a 23 °C de más de 5 kJ/m², Más preferentemente mayor que 10 kJ/m² y todavía más preferentemente mayor que 12 horas, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. El impacto máximo de Charpy puede ser, por ejemplo, de 50 kJ/m².

El polietileno tiene, preferentemente, una dureza Shore de al menos 30, más preferentemente al menos 40 y aún más preferentemente de al menos 50 y, más preferentemente, de al menos 60, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. La dureza Shore máxima puede ser 90.

El polietileno tiene, preferentemente, una abrasión de menos del 40 %, más preferentemente menos del 30 % y aún más preferentemente menos del 25 %, por ejemplo, en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes. La abrasión mínima puede ser del 5 %.

Una ventaja de la composición de polietileno descrito en el presente documento es la combinación de propiedades que se pueden lograr. Las composiciones de polietileno preferidas poseen al menos dos, más preferentemente al menos tres y aún más preferentemente las cuatro de las propiedades, por ejemplo, como se determina en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes:

FNCT tiempo hasta el fallo:	>10 horas
Impacto de Charpy:	>5 kJ/m ²
Dureza Shore:	>30
Abrasión:	<40 %

Todavía más preferentemente, la composición de polietileno posee al menos dos, más preferentemente al menos tres y aún más preferentemente las cuatro propiedades, por ejemplo, como se determina en las condiciones especificadas en los ejemplos siguientes:

FNCT tiempo hasta el fallo:	>20 horas
Impacto de Charpy:	>12 kJ/m ²
Dureza Shore:	>50
Abrasión:	<25 %

Aplicaciones

El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención puede utilizarse en cualquier aplicación de moldeo tal como moldeo por soplado o en extrusión, tal como extrusión de tuberías y extrusión de película. Preferentemente, sin embargo, el polietileno se utiliza en la extrusión, especialmente en la extrusión de tuberías.

- 5 El polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención se usa preferentemente en aplicaciones de tuberías. Preferentemente se utiliza en tuberías de polietileno de alta densidad, por ejemplo, de acuerdo con las normas PE80 o PE100. Las tuberías se pueden utilizar, por ejemplo, para la distribución de agua y gas, alcantarillado, aguas residuales, usos agrícolas, lodos, productos químicos.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y figuras en las que:

- 10 la Figura 1 es un esquema de un procedimiento preferido de la presente invención;
la Figura 2 es un gráfico que muestra el FNCT frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
la Figura 3 es un gráfico que muestra el impacto de Charpy a +23 °C frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
15 la Figura 4 es un gráfico que muestra el impacto de Charpy a -20 °C frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
la Figura 5 es un gráfico que muestra la rayabilidad frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
20 la Figura 6 es un gráfico que muestra la abrasión frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular;
la Figura 7 es un gráfico que muestra la dureza Shore frente a la fracción del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular.

Ejemplos

Procedimientos de determinación para polímeros

- 25 A menos que se indique lo contrario, se midieron los siguientes parámetros en muestras de polímeros como se indica en las tablas siguientes.

MFR₂, MFR₅ y MFR₂₁ se midieron de acuerdo con ISO 1133 a cargas de 2,16; 5,0, y 21,6 kg respectivamente. Las mediciones se realizaron a 190 °C.

- 30 Los pesos moleculares y la distribución del peso molecular, Mn, Mw y MWD se midieron por cromatografía de exclusión molecular (GPC) de acuerdo con el siguiente procedimiento: el peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un procedimiento basado en la norma ISO 16014-4: 2003. Un instrumento de Waters Alliance GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se utilizó con 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra mediante análisis. El conjunto de las columnas se calibró utilizando calibración universal (según la norma ISO 16014-2: 2003) con 15 patrones estrechos de distribución del peso molecular de poliestireno (PS) en el intervalo de 1,0 kg/mol a 12.000 kg/mol. Estos patrones eran de Polymer Labs y tenían un Mw/Mn de 1,02 a 1,10. Las constantes de Mark Houwink se utilizaron para el poliestireno y el polietileno (K: 0,19 x 10⁻⁵ dl/g y a: 0,655 para PS y K: 3,9 x 10⁻⁴ dl/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas a 140 °C y durante 1 hora a 160 °C con ocasional agitación antes de la obtención de muestras en el instrumento GPC.

- 45 La temperatura de fusión se midió según la norma ISO 11357-1 mediante calorimetría diferencial de barrido de Perkin Elmer DSC-7. Las curvas de calentamiento se tomaron de -10 °C a 200 °C a 10 °C/min. Se retuvieron durante 10 minutos a 200 °C. Las curvas de enfriamiento se tomaron de 200 °C a -10 °C a 10 °C por minuto. La temperatura de fusión se tomó como el pico de la endotermia del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad se calculó dividiendo el pico de fusión observado con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, generalmente se toma como de 290 J/g.

- 50 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó basado en espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de ¹³C.

La densidad de los materiales se mide según la norma ISO 1183: 1987 (E), procedimiento D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando cristalizan las muestras fue de 15 °C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

- 55 La reología de los polímeros se determinó mediante barrido de frecuencia a 190 °C en atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico de Rheometrics RDA II con una geometría de placas paralelas,

placa de 25 mm de diámetro y 1,2 mm de separación. Las mediciones dieron el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y el módulo complejo (G^*) junto con la viscosidad compleja (η^*), todos como una función de la frecuencia (ω). Estos parámetros se relacionan como sigue: para cualquier frecuencia ω : el módulo complejo: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$. La viscosidad compleja: $\eta^* = G^*/\omega$. La denominación utilizada para el módulo es Pa (o kPa) y para la viscosidad es Pa s y la frecuencia (1/s). $\eta^*_{0,05}$ es la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,05 s⁻¹ y η^*_{300} es la viscosidad compleja a 300 s⁻¹.

- 5 La viscosidad compleja en función de la frecuencia medida por este procedimiento dinámico es la misma que la viscosidad como una función de la velocidad de cizallamiento para el flujo en estado estacionario (por ejemplo, un capilar).

- 10 El coeficiente de actividad para las carreras de la polimerización a escala de laboratorio se calcula por la siguiente ecuación:

$$\text{Coeficiente_de_actividad (kg/(g, MPa, h)} = \frac{(\text{Rendimiento_de_polímero_}(kg))}{(\text{Cantidad_de_catalizador_}(g)) \cdot (\text{Presión_parcial_de_etileno_}(MPa)) \cdot (\text{Tiempo_de_polimerización_}(h))}$$

Índice de polidispersidad, PI, es el punto de cruce en un barrido de frecuencia RDA donde G' es igual a G'' , y viene dado por: $P = 10^5 \text{ Pa}/G'$.

- 15 Viscosidad intrínseca: los números de la viscosidad se miden en decalina a 135 °C según la norma EN-ISO 1628-3: 20 y esta viscosidad intrínseca se calculó como sigue. A partir de mediciones después de cada una de las etapas de polimerización, el M_v (peso molecular promedio en viscosidad) se calculó mediante la ecuación Marks-Houwink utilizando el factor preexponencial de 0,0475 ml/g y el exponente 0,725. Esto permite el cálculo del M_v del polímero elaborado en cada etapa a través de las siguientes ecuaciones adicionales:

$$M_w = \sum_{i=1}^n (W_i \cdot M_{w,i})$$

$$\frac{1}{M_n} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{W_i}{M_n} \right)$$

$$M_v = \frac{M_w}{\left(\frac{M_w}{M_n} \right)^{0,725}}$$

- 20 En el presente documento M_w , M_n y M_v son, respectivamente, los pesos moleculares promedio en peso, promedio en número y promedio en viscosidad, W es la fracción en peso del polímero e i es componente del polímero, n es el número total de los componentes después de la etapa. Las dos primeras ecuaciones son exactas, la tercera es empírica. Además, M_w/M_n de cada componente de polímero se tomó como 7.

Procedimientos de determinación para la composición del polímero

- 25 A menos que se indique lo contrario, se midieron los siguientes parámetros en placas de 4 mm que se moldearon por compresión en un moldeador de compresión Collin 300 P con referencia a las normas ISO 293 a 186, y ISO1872-2-1197 ISO1873-2-1997;

- 30 El tiempo FNCT hasta el fallo se mide según ISO16770 con carga 8,5 MPa a una temperatura de 80 °C en 2 % en peso de Arkopal N110 en agua desionizada en huesos para perro moldeados por compresión de 10 mm, triturado desde la placa moldeada por compresión, profundidad de la muesca 1,6 mm todo el perímetro.

El impacto de Charpy se mide según la norma ISO179-1/1eA utilizando muestras con muescas en V en las muestras moldeadas por compresión a +23 °C y a -20 °C.

Dureza Shore: Shore D se mide en un medidor digital de la dureza Shore, tipo Bareiss HHP-2001 de acuerdo con las grietas iniciadas. El acondicionado de la muestra se realiza de acuerdo con ISO291: 1997.

- 35 La resistencia a la abrasión se mide según la norma ISO 4649, el ensayo de tipo B (no rotativo muestra) con una fuerza de 10 N a 23 °C.

Rayabilidad: una placa moldeada por compresión de la composición polimérica se rayó a +23 °C con un probador de resistencia al rayado Erichsen con un diámetro de punta de 1 mm con 10 N de fuerza normal. La placa rayada se cortó perpendicular a la altura, se realizó una microfotografía de la sección transversal y se midió la profundidad del rayado.

Para los experimentos a pequeña escala, para los que no se pueden fabricar un probar tuberías, es habitual utilizar la medición del FNCT compuesto como una medida del CLG y utilizar al impacto de Charpy del compuesto como una medida de la PLG. Del mismo modo la dureza Shore D mide la dureza de la muestra y es una medida de la probabilidad de que se pueda producir el rayado. La resistencia a la abrasión de acuerdo con la norma ISO4649 mide la pérdida de volumen del material de ensayo después de someterlo a abrasión mediante una lámina abrasiva que hará que un compuesto de referencia pierda una masa definida en las mismas condiciones especificadas del ensayo. Además de proporcionar una medida del grado de abrasión mediante, por ejemplo, transporte de lodos abrasivos a lo largo de una superficie de polímero, como el ensayo de dureza, también proporciona una medida de la probabilidad de que se pueda producir un rayado.

10 Sección experimental

Ejemplos

Se utilizó un catalizador convencional de Ziegler-Natta con Ti como metal de transición. El catalizador se describe en el documento US4792588. El contenido de titanio fue del 3,4 % en peso.

La polimerización se llevó a cabo en un matraz de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de temperatura. El catalizador se añade como un lodo. Se usó TEA, trietil aluminio, como activador. Para todos los ensayos se usó el mismo sistema de alimentación de comonómero. El procedimiento comprendió las etapas siguientes:

Polimerización del polímero de etileno de inferior peso molecular:

El reactor se purgó con nitrógeno y se calentó a 110 °C. A continuación, se cargó hidrógeno a 20 °C para dar una presión de 0,305 MPa. Después, se añadieron al reactor 3.000 ml de hexano líquido y comenzó la agitación a 300 rpm. La temperatura del reactor fue de 70 °C. Después, el cocatalizador y el TEA se pusieron en contacto previo en el lodo durante 5 minutos y se cargaron con 800 ml de hexano. A continuación, se alimentó etileno para obtener una presión total de 1,23 MPa. Después, se alimentó el etileno de forma continua a través de un medidor de flujo de masa. Cuando se hizo la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detuvo y se evaporó el hexano.

Polimerización del primer etileno de superior peso molecular:

Se cargó hidrógeno a 20 °C a 0,016 MPa. Después, se inició la agitación a 300 rpm. A continuación, el reactor se calentó a >70 °C. Cuando la temperatura alcanza 72 °C, se añaden 35 ml de 1-buteno y se alimenta etileno para obtener una presión total de 5,7 bares g. Después, el etileno y el 1-buteno se alimentan de forma continua. Cuando se hace la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detiene y se evapora el hexano.

Polimerización del segundo polímero de etileno de superior peso molecular:

El reactor se calienta a >70 °C, se cogen 3.000 ml de hexano y la agitación se inicia a 300 rpm. Cuando la temperatura alcanza 72 °C, se alimentan etileno y 180 ml de 1-buteno para obtener una presión total de 0,53 MPa. Después, el etileno y el 1-buteno se alimentan de forma continua. Cuando se hace la suficiente cantidad de polvo, la polimerización se detiene y se evapora el hexano.

En los ejemplos de referencia R1, R3 y R4, las polimerizaciones se llevaron a cabo en el orden (i) polímero de etileno de inferior peso molecular, (ii) primer polímero de etileno de superior peso molecular (APM1) y (iii) segundo polímero de etileno de superior peso molecular (APM2). Así, cuando se polimeriza el APM1, el polímero BPM está presente y cuando se polimeriza el APM2 están presentes los polímeros de BPM y APM1. En el ejemplo 2 de la presente invención, las polimerizaciones se llevaron a cabo en el orden (i) polímero de etileno de inferior peso molecular, (ii) segundo polímero de etileno de superior peso molecular (APM2) y (iii) primer polímero de etileno de superior peso molecular (APM1). Así, cuando se polimeriza APM2, el polímero BPM está presente y cuando se polimeriza APM1 están presentes polímeros de BPM y APM2.

También se llevaron a cabo cuatro polimerizaciones comparativas. La primera polimerización comparativa (C1) se llevó a cabo de la misma manera que anteriormente, excepto que no se añadió 1-buteno en la polimerización del segundo polímero de etileno de superior peso molecular. Las polimerizaciones comparativas (C2 y C4) se llevaron a cabo de la misma manera que anteriormente excepto que la polimerización se detuvo después de la polimerización del primer de etileno de superior peso molecular. La polimerización comparativa (C3) se llevó a cabo con una cantidad más alta (10 % en peso) del segundo polímero de superior peso molecular (APM2).

Otros detalles del procedimiento de polimerización y los resultados de la polimerización se dan en la Tabla 1A y detalles de los polímeros de polietileno resultantes se resumen en la Tabla 1B a continuación, en la que RI se refiere a la polimerización y en el producto del primer reactor, RII se refiere a la polimerización en el segundo reactor y el producto del primero y segundo reactor juntos y RIII se refiere a la polimerización en el tercer reactor y el producto de los reactores primero, segundo y tercero juntos, que es el producto de polietileno final.

TABLA 1A		Ej.1-RI	Ej.1-RII	Ej.1-RIII	Ej.2-RI	Ej.2-RII	Ej.2-RIII	Ej.3-RI	Ej.3-RII	Ej.3-RIII	Ej.4-RI	Ej.4-RII	Ej.4-RIII
Cantidad de catalizador	g	0,156	0,152	0,149	0,13	0,124	0,121	0,172	0,155	0,154	0,14	0,14	0,14
Al/Ti	mol/mol	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cantidad de TEA (1 mol/l de solución)	ml	2,21	2,16	2,12	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Tipo de polimerización		Homo	Copo	Copo									
Temperatura	°C	72	72	72	82	72	72	82	72	72	82	72	72
Presión total	barg	12,3	5,7	5,3	12,3	5,4	5,5	12,3	5,6	5,2	12	5,5	5,5
Tipo de diluyente		hexano	hexano	hexano									
Presión parcial del diluyente	MPa	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Cantidad del diluyente	ml	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
Velocidad de agitación	rpm	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Presión parcial de etileno	bar	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Presión parcial de H ₂ tras la carga en el reactor vacío a 20 °C inicial	bar	3,05	0,12	0	3,06	0	0,09	3,06	0,1	0	3,06	0,1	0
Tipo de comonómero		-	1-buteno	1-buteno									
Lote de comonómero (inicial)	ml	0	20	180	0	130	15	0	10	140	0	10	140
Comonómero total	ml	0	58	240	0	160	38	0	38	170	0	38	170
Comonómero en el diluyente	% p	0	0,48	4,28	0	3,45	0,63	0	0,57	3,69	0	0,57	3,59
Tiempo de polimerización	min	90	69	9	90	8	57	90	62	14	90	62	14
Rendimiento	g	885	790	90	760	75	690	1120	830	145	1120	950	50
Actividad	kg PE/g cat, h	3,8	4,5	4	3,9	4,5	6	4,3	5,2	4	5,3	6,6	1,5
Actividad (por Ti)	kg PE/g Ti, h	111	133	118	115	133	177	128	152	119	157	193	45
Actividad promedio eficaz en todas las etapas n. ^o	kg PE/g Ti, h				120,4			138,7			136,2		161
Actividad promedio eficaz en todas las etapas Actividad de la etapa Rlo								1,08			1,21		1,06
Productividad	kg PE/g de catalizador	5,7	5,2	0,6	5,8	0,6	5,7	6,5	5,4	0,9	8	6,8	0,4
Productividad (por Ti)	kg PE/g Ti	167	153	18	172	18	168	192	157	28	235	200	11
Componente polimérico hecho en la etapa	% p	50	45	5	50	5	45	50	42,5	7,5	50	47,5	2,5
Concentración de la suspensión (al final)	g polvo/l hexano	233	208	24	200	20	182	295	218	38	295	250	13

n.^o Actividad promedio eficaz de todas las etapas es el promedio de la actividad del catalizador de las etapas ponderadas por el tiempo en las etapas

o Dado que todas las etapas de polimerización RI se realizaron nominalmente en idénticas condiciones, esta relación da la actividad promedio del catalizador efectivo medio tras la normalización / o cualquier desviación en la actividad catalítica debido a cualquier error en la cantidad de catalizador, veneno de catalizador, cocatalizador calidad / cantidad etc.

Tabla1A (continuación)		C1-RI	C1-RII	C1-RIII	C2-RI	C2-RII	C3-RI	C3-RII	C3-RIII	C4-RI	C4-RII
Cantidad de catalizador	g	0,156	0,152	0,149	0,144	0,14	0,152	0,145	0,142	0,14	0,13
Al/Ti	mol/mol	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cantidad de TEA(1 mol/l de solución)	ml	2,21	2,16	2,12	2,04	1,99	5	5	5	5	5
Tipo de polimerización		Homo	Copo	Homo	Homo	Copo	Copo	Copo	Copo	Homo	Copo
Temperatura	°C	72	72	72	82	72	82	72	72	82	72
Presión total	barg	12,3	5,7	5,3	12,3	5,7	12,3	5,6	5,2	12,1	5,5
Tipo de diluyente		hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano	hexano
Presión parcial del diluyente	MPa	0,25	0,25	0,25	0,28	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Cantidad del diluyente	ml	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
Velocidad de agitación	rpm	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Presión parcial de etileno	bar	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Presión parcial de H ₂ tras la carga en el reactor vacío a 20 °C inicial	bar	0,305	0,016	0	0,315	0,013	0,306	0,01	0	0,305	0,007
Tipo de comonómero		-	1-buteno	-	-	1-buteno	1-buteno	1-buteno	1-buteno	-	1-buteno
Lote de comonómero (inicial)	ml	0	35	0	0	35	0	10	140	0	35
Comonómero total	ml	0	102	0	0	106	0	38	170	0	106
Comonómero en el diluyente	%p	0	0,83	0	0	0,84	0	0,57	3,69	0	1,68
Tiempo de polimerización	min	90	69	9	90	73	90	62	14	90	73
Rendimiento	g	885	790	90	935	895	960	730	180	750	1080
Actividad	kgPE/g de cat, h	3,8	4,5	4	4,3	5,3	4,2	4,9	5,4	3,7	6,6
Actividad (por Ti)	kgPE/g de Ti, h	111	133	118	127	155	124	143	160	108	195
Actividad promedio eficaz en todas las etapas n. ^o	kgPE/g de Ti,h				120,4		139,5		134,1		147
Actividad promedio eficaz en todas las etapas/Actividad de la etapa Rlo						1,08	1,1		1,08		0,94
Productividad	kgPE/g de catalizador	5,7	5,2	0,6	6,5	6,4	6,3	5	1,3	5,5	8,1
Productividad (por Ti)	kgPE/g de Ti	167	153	18	191	188	186	148	37	162	237
Componente polimérico hecho en la etapa	% p	50	45	5	50	50	50	40	10	40	60
Concentración de la suspensión (al final)	G de polvo/l de hexano	233	208	24	246	236	253	192	47	197	284

n.^o Actividad promedio eficaz de todas las etapas es el promedio de la actividad del catalizador de las etapas ponderadas por el tiempo en las etapas

o Dado que todas las etapas de polimerización RI se realizaron nominalmente en idénticas condiciones, esta relación da la actividad promedio del catalizador efectivo medio tras la normalización / o cualquier desviación en la actividad catalítica debido a cualquier error en la cantidad de catalizador, veneno de catalizador, cocatalizador calidad / cantidad etc.

Tabla 1B ANÁLISIS POLIMÉRICO		Ej.1-RI	Ej.1-RII	Ej.1-RIII	Ej.2-RI	Ej.2-RII	Ej.2-RIII	Ej.3-RI	Ej.3-RII	Ej.4-RI	Ej.4-RII	Ej.4-RIII
MFR2	g/10 min	101										
Densidad	kg/dm ³											
MFR5	g/10 min	0,87	0,48	948	970,7	962,8	948,3	969	952,9	949,9	948,5	
$\eta_{0,05}^*$ (Reología)	Pas			96,179			0,46		0,48		0,41	
η_{300}^* (Reología)	Pas											
PI					817							
viscosidad intrínseca en la etapa						5,2						
PM promedio viscosidad (Mv) en la etapa	ml/g											
MFR21 de polímero hecho en la etapa (estimación)	kg/mol											
MFR21 de polímero hecho en la etapa (estimación)	g/10 min			0,83	0,03							

Tabla 1B continuación ANÁLISIS POLIMÉRICO		C1-RI	C1-RII	C1-RIII	C2-RI	C2-RII	C2-RIII	C3-RI	C3-RII	C4-RI	C4-RII
MFR2	g/10min	102			108						
Densidad	kg/dm ³										
MFR5	g/10 min	1,36	0,49	948		948	969,4	953,8	948,7	943	
$\eta_{0,05}$ (Reología)					126,253		0,47		0,45	0,34	
η_{300} (Reología)						761	119,792				
PI						No hay cruce	888	77	660	676	
MFR21 de polímero hecho en la etapa (estimación)	g/10 min			1,4	0,01		4,9	26,8	517,9	534,8	
							0,5				

Los resultados de la actividad de las polimerizaciones fueron sorprendentes porque la relación de la actividad promedio eficaz en todas las etapas sobre la actividad de la etapa RI fue de más del 10 % mayor en el ciclo de tres etapas con APM2 en la segunda etapa en comparación con las otras polimerizaciones de dos y tres etapas. Esta relación es una medida relevante de la inversa del consumo de catalizador en una planta de producción a una tasa de producción dada con un catalizador dado en un tiempo de residencia total dado. Esto significa que la producción de polímero APM2 en la segunda etapa de polimerización y no en la tercera se espera que reduzca significativamente el consumo de catalizador en la producción continua comercial. Del mismo modo, se espera que la producción de polímero APM2 en la segunda etapa de la polimerización y no en la tercera reduzca significativamente el consumo de catalizador de la producción del polímero en solo dos etapas. El coste del consumo de catalizador es un coste de producción considerable en la producción comercial, por lo que esta reducción representa un ahorro considerable para aumentar los beneficios. Además, la producción de polímero APM2 en el tercer reactor es bastante favorable en comparación con la producción del polímero en solo dos etapas.

Los polímeros se mezclaron con 1550 ppm de Irganox B215 (antioxidante) en una extrusora Prism16 con L/D = 25. La extrusora se accionó con una tasa de salida de 1 kg/h, 500 rpm, sin vacío y con lavado con nitrógeno. El perfil de la temperatura del extrusor era 180-200x4-180 (molde). Los sedimentos resultantes se prensaron a continuación en placas de 4 mm siguiendo las normas ISO293-1986, 1872-2 y 1873-2. Después se realizaron especímenes de ensayo adecuados a partir de estas placas.

Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Poliétileno	R1	Ejemplo 2	R3	R4	C1	C2	C3	C4
Preparado mediante etapas de polimerización (en el orden mostrado)	R1	R1	R1	R1	R1	R1	R1	R1
	RII	RII	RII	RII	RII	RII	RII	RII
	RIII	RII	RIII	RIII	RIII	RIII	RIII	RIII
División; R1/RII/RIII	% p	50/45/5	50/5/45	50/42,5/7,5	50/47,5/2,5	50/45/5	50/50	50/40/10
Comonómero /C4) in RIII	Sí	Sí	Sí	Sí	No	-	Sí	Sí
MFR5	g/10 min	0,48	0,46	0,48	0,41	0,49	0,47	0,45
Densidad	kg/m3	948	948,3	949,9	948,5	948	948	948,7
Tiempo de FNCT hasta el fallo*	h	31 [11]	30 [2]	26 [4]	45 [3]	13 [7]	15 [3]	23 [4]
Impacto de Charpy 23 C	kJ/m2	19 [0,5]	19,6	16,7 [0,4]	29 [0,5]	18 [0,3]	19 [0,4]	22,9 [0,4]
Dureza Shore	-	67 [0,3]	68,6 [0,3]	68,5 [0,7]	69,5 [0,7]	67 [0,5]	68 [0,4]	
Abrasión (ISO 4649)	%	16,6				19,4	18,7	19,4
Rayabilidad	μm		12	13	10		13	
Impacto de Charpy -20 C	kJ/m2			15	20		13	

*Todas las muestras mostraron un fallo de fragilidad en NCT

Los polímeros finales del ejemplo 2, los ejemplos de referencia R1, R3 y R4 y los ejemplos comparativos C1-C4 tienen valores de densidad muy similares o idénticos y valores de MFR₅ muy similares, lo que significa que sus rigideces son también muy similares como lo es también su procesabilidad de extrusión práctica. Como resultado, se pueden comparar de manera justa.

- 5 Sorprendentemente, la composición de polietileno producido mediante el procedimiento de la presente invención (Ejemplo 2) tiene un resultado de FNCT mucho mayor que cada una de las composiciones de polímeros comparativas C1-C4. Sorprendentemente, el FNCT es más alto para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que los que tienen un mayor contenido del mismo copolímero de etileno. Esto también se muestra en la Figura 2.
- 10 Incluso más sorprendentemente, el impacto de Charpy que indica resistencia al RCP, no se reduce, que, como se ha mencionado, por lo general se produce cuando se hace una modificación de un polímero que aumenta el FNCT. Esto se muestra en las Figuras 3 y 4. Tanto el impacto de Charpy a temperatura ambiente (Figura 3), así como el impacto Charpy a temperatura baja (Figura 4) fue mejor para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido menor del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que un contenido más alto del mismo copolímero.
- 15 Además, se encontró que la rayabilidad era mejores (valores más bajos) para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que para un contenido más alto del mismo copolímero. Esto se muestra en la Figura 5. Asimismo, se encontró que resistencia a la abrasión era mejor (valores más bajos) para las composiciones de polietileno que comprenden un contenido más bajo del segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que para un contenido más alto del mismo copolímero.
- 20 Esto se muestra en la Figura 6. Incluso la dureza Shore se mantuvo a pesar del hecho de que el tercer componente de tercera/fracción es un componente relativamente blando debido a su alto contenido de comonómero. Esto se muestra en la Figura 7.
- 25 Es impresionante que una mejora tan significativa en las propiedades mecánicas, específicamente el CLG y la PRG, se pudiera obtener mediante la incorporación de una cantidad tan pequeña de un segundo copolímero de superior peso molecular. Incluso más deseablemente, los resultados (dureza Shore, resistencia al rayado y resistencia a la abrasión) muestran que el polietileno producido mediante el procedimiento de la invención es más resistente al rayado, a las muescas o a las mellas en primer lugar mediante el manejo de las tuberías en el campo, lo que significa que el número y el tamaño de los defectos que pueden propagar grietas también se reduce. Esta combinación de propiedades es muy deseable para la fabricación de tuberías, en particular tuberías de alta presión.
- 30 Se formuló la hipótesis de que el tercer polímero, que tiene un peso molecular relativamente alto y un contenido de comonómero relativamente alto aumenta el nivel de nudos-cadenas y enredos en la composición de polietileno. Este aumento del nivel de nudos-cadenas y enredos disipará la energía asociada con el campo de tensión en una grieta iniciada y reducirá la probabilidad de propagación de una grieta. Además, el polímero descrito en el presente documento también es cómodo de preparar usando el procedimiento de la presente invención. La cantidad relativamente pequeña del segundo copolímero de superior peso molecular puede hacerse en una parte relativamente pequeña del reactor, con un tiempo de residencia corto o, como alternativa, en un reactor de tamaño medio en el que se emplean condiciones del reactor muy conservadoras.
- 35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un polietileno, que comprende:

- (i) del 20 al 70 % en peso de un polímero de etileno de inferior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 5.000 a 150.000 g/mol;
- 5 (ii) del 20 al 70 % en peso de un primer copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 700.000 g/mol; y
- (iii) del 0,5 al 9,5 % en peso de un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 200.000 a 2.000.000 g/mol,

10 en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor peso molecular promedio en peso que dicho primer copolímero de etileno de peso molecular más superior y en el que dicho procedimiento comprende las etapas secuenciales (a)-(c):

- (a) polimerizar etileno y, opcionalmente, un comonómero de α -olefina en un primer reactor para producir un polímero de etileno de inferior peso molecular;
- 15 (b) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un segundo reactor para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular; y
- (c) polimerizar etileno y un comonómero de α -olefina en un tercer reactor para producir un primer copolímero de etileno de superior peso molecular,

en el que cada polimerización se cataliza mediante un catalizador de Ziegler Natta y la polimerización es semicontinua o continua.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, al menos algo de dicho polímero de etileno de peso molecular inferior está presente en dicho segundo reactor.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que, durante dicha polimerización para producir un segundo copolímero de etileno de superior peso molecular, solo una porción de dicho polímero de etileno de peso molecular inferior está presente en dicho segundo reactor.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la otra porción de dicho polímero de etileno de peso molecular inferior se transfiere directamente a la polimerización del primer copolímero de etileno de superior peso molecular en el tercer reactor.

30 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, durante dicha polimerización para producir un primer copolímero de etileno de peso molecular superior, dicho polímero de etileno de peso molecular inferior y dicho segundo copolímero de etileno de peso molecular superior están presentes en dicho tercer reactor.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada una de dichas polimerizaciones es una polimerización en forma de partícula, preferentemente una polimerización en suspensión.

35 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de dicho segundo copolímero de etileno de peso molecular superior es del 1,2 al 8,5 % en peso, preferentemente del 1,5 al 6 % en peso.

8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un mayor % en peso de contenido de comonómero que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular.

40 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho segundo copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero del 1 al 20 % en peso.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho primer copolímero de etileno de superior peso molecular tiene un contenido de comonómero del 0,3 al 2,5 % en peso.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho polímero de etileno de peso molecular inferior es un homopolímero de etileno.

45 12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho polímero de etileno de peso molecular inferior tiene un MFR₂ de 50-4000 g/10 min.

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho polietileno tiene una densidad de 945-962 kg/m³ medida mediante la norma ISO 1183:1987 (E), procedimiento D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente y/o un MFR₅ de 0,15 a 0,6 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a una carga de 5,0 kg.

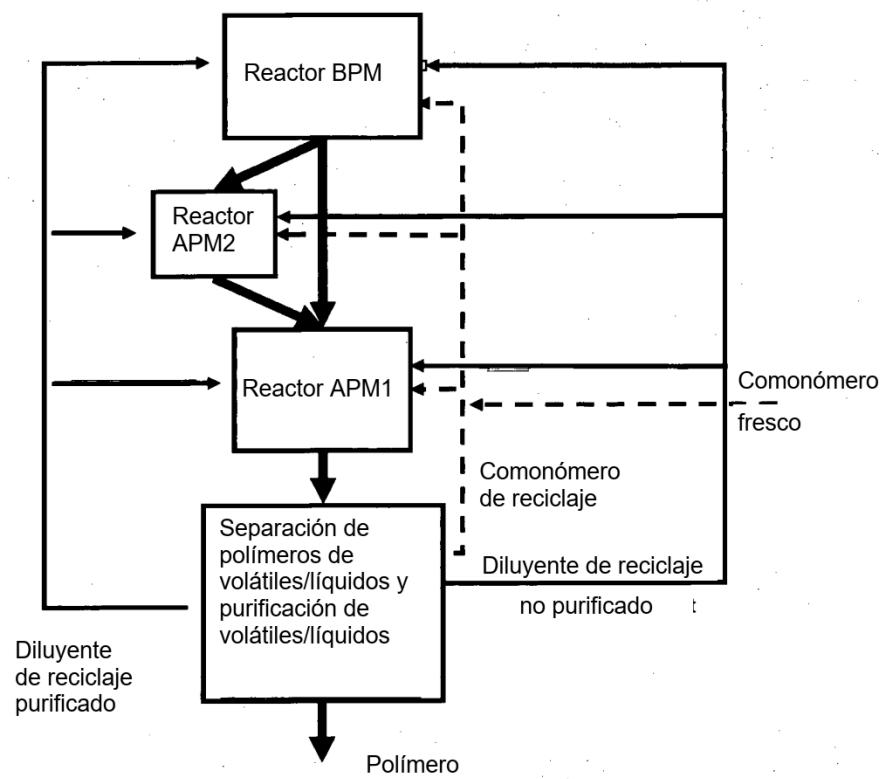


Figura 1

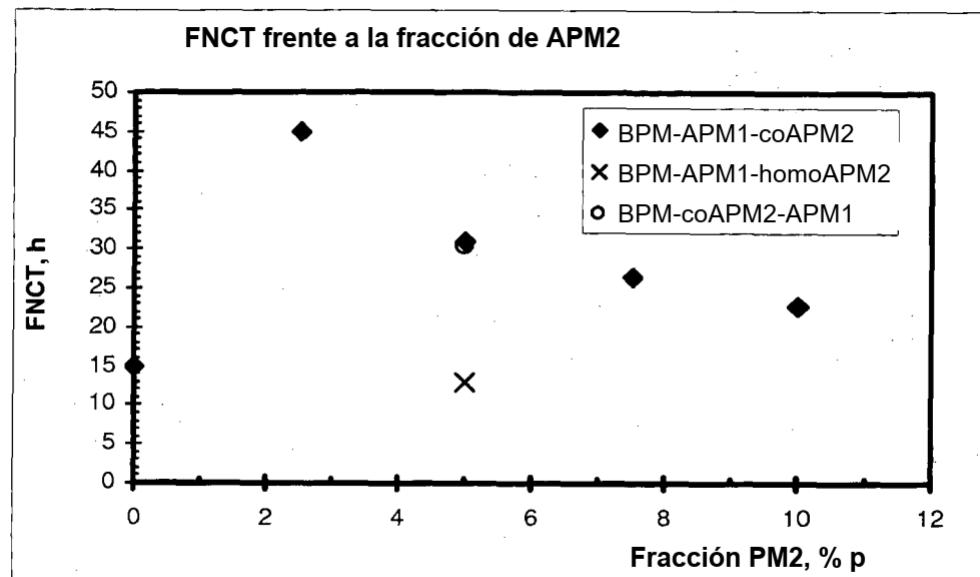


Figura 2

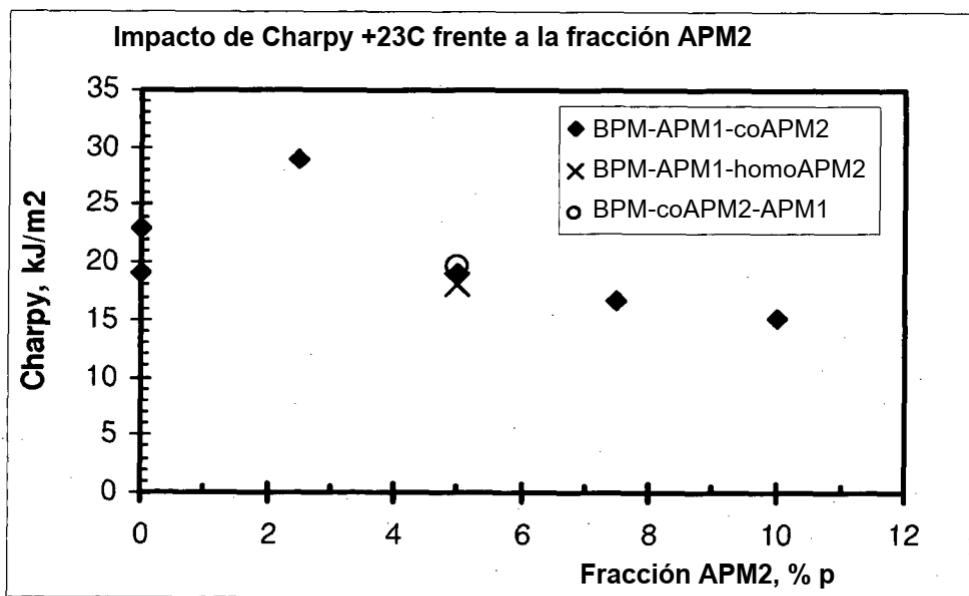


Figura 3

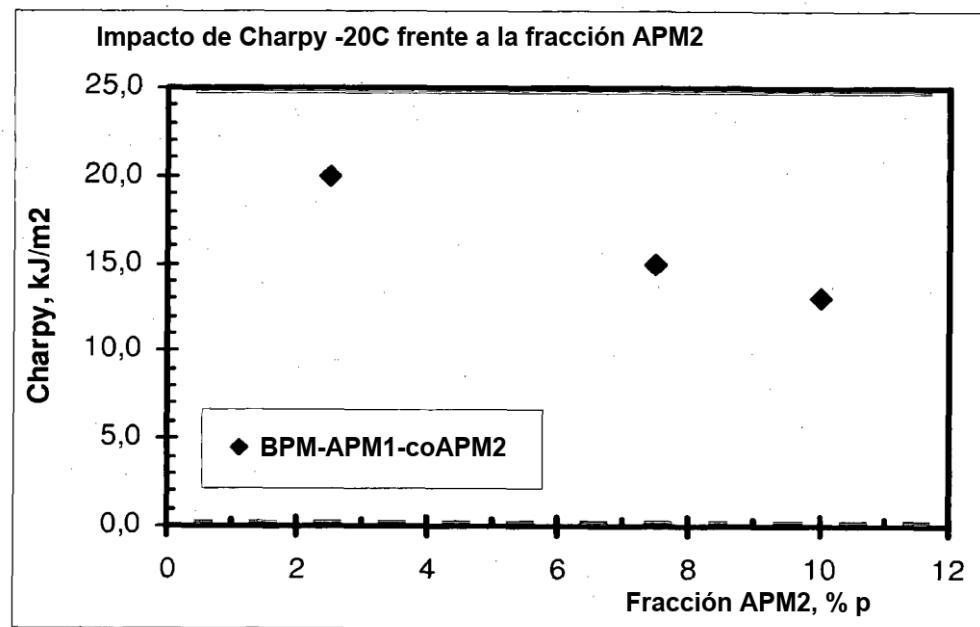


Figura 4

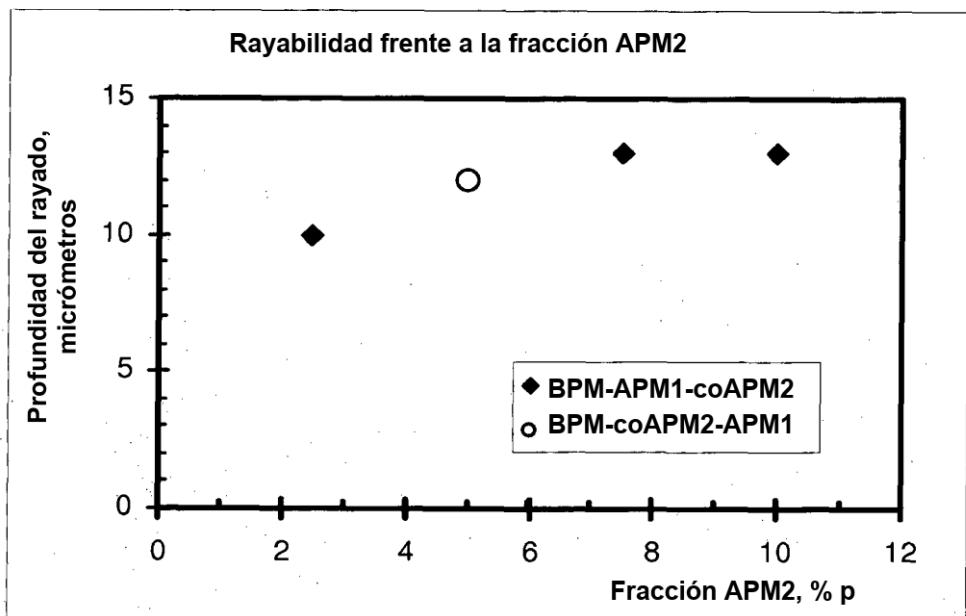


Figura 5

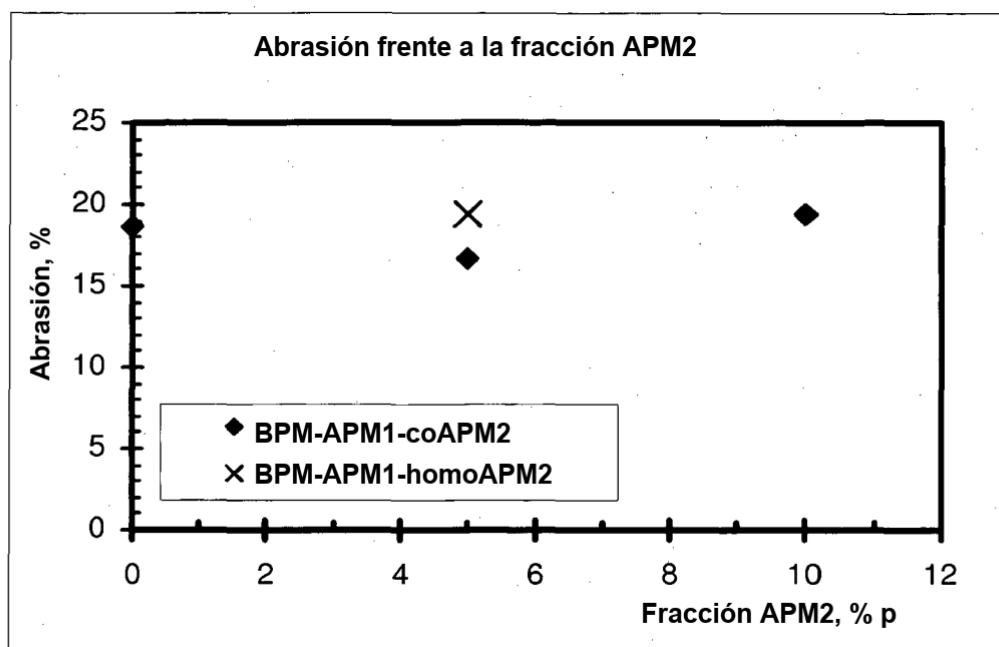


Figura 6

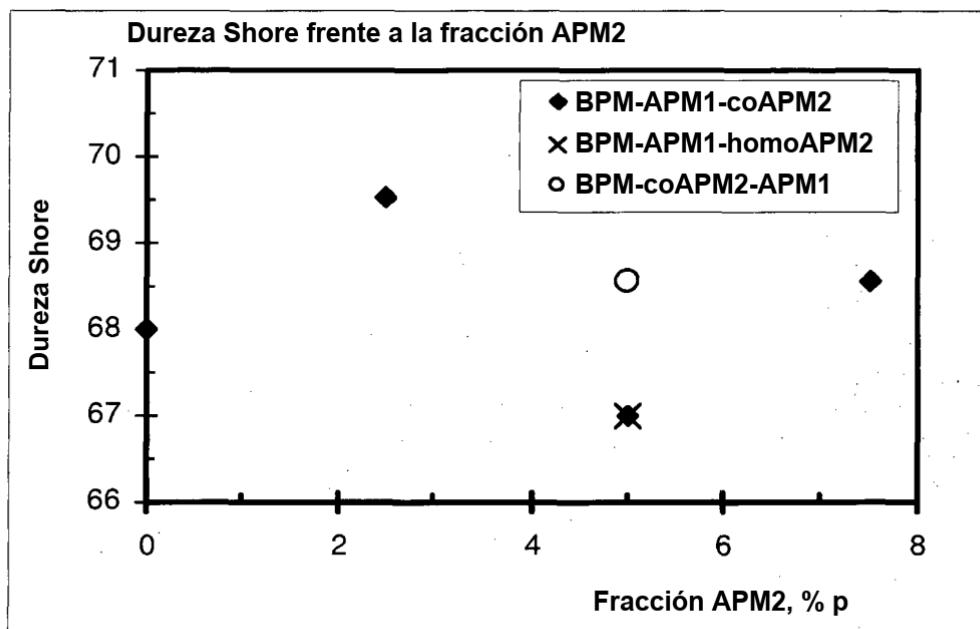


Figura 7