

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 633**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2017 PCT/EP2017/077799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2018 WO18091261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2017 E 17794302 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3541852**

54 Título: **Composición de polietileno que presenta una elevada relación de hinchamiento**

30 Prioridad:

17.11.2016 EP 16199338

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

17.09.2024

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

**Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**DÖTSCH, DIANA;
MARCZINKE, BERND LOTHAR;
MEIER, GERHARDUS;
SCHUELLER, ULF;
SATTEL, RAINER y
BISSON, PETER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 978 633 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno que presenta una elevada relación de hinchamiento

Campo de la invención

La presente exposición se refiere a una composición de polietileno adecuada para preparar diversos tipos de artículos conformados. En particular, debido a su procesabilidad mejorada, alta resistencia a la deformación con una superficie de alta calidad y estabilidad dimensional del artículo final, resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (FNCT, por sus siglas en inglés) y resistencia al impacto, la presente composición resulta adecuada para fabricar artículos huecos moldeados mediante soplado de extrusión, tales como bidones, contenedores y tanques de almacenamiento de gasolina.

Antecedentes de la invención

La presente composición de polietileno proporciona un equilibrio incomparable de propiedades mecánicas y procesabilidad en comparación con las composiciones de polietileno conocidas para el mismo uso, tal como se da a conocer en particular en los documentos n.º US6201078 y n.º WO2014064062.

Descripción resumida de la invención

De esta manera, la presente exposición proporciona una composición de polietileno que presenta las características siguientes:

- 1) densidad entre 0,940 y 0,955 g/cm³, preferentemente entre 0,940 y 0,951 g/cm³, en particular entre 0,945 y 0,952 g/cm³, o entre 0,946 y 0,952 g/cm³, o entre 0,945 y 0,951 g/cm³, o entre 0,946 y 0,951 g/cm³, determinada según la norma ISO 1183 a 23 °C;
- 2) relación MIF/MIP de entre 12 y 30, en particular de entre 15 y 28, o de entre 17 y 27, en la que MIF es el índice de fluidez (por sus siglas en inglés) a 190 °C bajo una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de fluidez a 190 °C bajo una carga de 5 kg, ambas relaciones determinadas según la norma ISO 1133;
- 3) Mz de entre 2.000.000 y 4.500.000 g/mol, preferentemente de entre 2.500.000 y 4.200.000 g/mol, en particular de entre 2.500.000 y 3.500.000 g/mol, donde Mz es el peso molecular promedio z, medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG, por sus siglas en inglés);
- 4) $\eta_{0,02}$ de entre 160.000 y 300.000 Pa·s, o de entre 170.000 y 300.000 Pa·s, o de entre 180.000 y 300.000 Pa·s, preferentemente de entre 160.000 y 250.000 Pa·s, o de entre 170.000 y 250.000 Pa·s, o de entre 180.000 y 250.000 Pa·s, en donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizalla compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con cizalla oscilatoria dinámica en un reómetro rotacional de placa a una temperatura de 190 °C;
- 5) índice de ramificación de cadena larga (LCBI, por sus siglas en inglés), igual o superior a 0,75, preferentemente igual o superior a 0,80, en el que LCBI es la proporción entre el radio cuadrático medio de giro R_g , medido mediante GPC con dispersión luminica multiángulo (MALLS, por sus siglas en inglés), y el radio cuadrático medio de giro de un polietileno (PE) lineal con el mismo peso molecular.

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente exposición se entenderán mejor en referencia a la descripción siguiente y reivindicaciones adjuntas, y figura de dibujo adjunta, en la que:
El dibujo es una realización ilustrativa de un diagrama de flujo de procesos simplificado de dos reactores de fase gaseosa conectados en serie adecuados para el uso con diversas realizaciones de procedimientos de polimerización del etileno dadas a conocer en la presente memoria para producir diversas realizaciones de las composiciones de polietileno dadas a conocer en la presente memoria.

Debe entenderse que las diversas realizaciones no deben considerarse limitadas a las disposiciones e instrumentos mostrados en la figura dibujada.

Descripción detallada de la invención

La expresión «composición de polietileno» pretende comprender, como alternativas, tanto un único polímero de etileno como una composición de polímeros de etileno, en particular una composición de dos o más componentes polímero de etileno, preferentemente con diferentes pesos moleculares, en donde dicha composición también se denomina polímero «bimodal» o «multimodal» en la técnica relevante.

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

Todas las características definidas en la presente memoria, que comprenden las características anteriormente definidas 1) a 5), se refieren a dicho polímero de etileno o composición de polímeros de etileno. La adición de otros

componentes, como los aditivos utilizados normalmente en la técnica, puede modificar una o más de dichas características.

La relación MIF/MIP proporciona una medida reológica de la distribución de pesos moleculares.

Otra medida de la distribución de pesos moleculares la proporciona la relación M_w/M_n , en la que M_w es el peso molecular medio en peso y M_n es el peso molecular medio en número, medidos mediante GPC ((cromatografía de permeación en gel), tal como se explica en los ejemplos.

Los valores de M_w/M_n preferentes para la presente composición de polietileno están comprendidos entre 12 y 35, en particular entre 14 y 30.

Los valores de M_w preferentemente son de entre 300.000 g/mol y 550.000 g/mol, en particular de entre 350.000 g/mol y 450.000 g/mol.

Los intervalos preferentes de valores de LCBI son:

- entre 0,75 y 0,95, o
- entre 0,75 y 0,93, o
- entre 0,75 y 0,90, o
- entre 0,80 y 0,95, o
- entre 0,80 y 0,93, o
- entre 0,80 y 0,90.

Además, la presente composición de polietileno presenta preferentemente por lo menos una de las características adicionales siguientes.

- MIF comprendida entre 4 y 15 g/10 min, en particular entre 5 y 12 g/10 min;
- relación $(\eta_{0.02}/1000)/LCBI$, que es entre $\eta_{0.02}$ dividida por 1000 y LCBI, igual o superior a 150, o superior a 190, en particular de entre 150 y 300, o de entre 190 y 300, o de entre 190 y 250,
- contenido de comonomero igual o inferior a 2 % en peso, en particular de entre 0,5 % y 2 % en peso, con respecto al peso total de la composición,
- índice HMWcopo de entre 1 y 15, en particular de entre 1 y 10 o de entre 1 y 8.

El índice HMWcopo se determina de acuerdo con la fórmula siguiente:
 $HMW_{copo} = (\eta_{0.02} \times t_{maxDSC}) / (10^5)$ en la que $\eta_{0.02}$ es la viscosidad de cizalla compleja del fundido, en Pa·s, medida, tal como se ha explicado anteriormente, a una temperatura de 190 °C, en un reómetro de placas paralelas (o denominado placa-placa) en modo de cizalla oscilatoria dinámica con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; t_{maxDSC} es el tiempo, en minutos, requerido para alcanzar el valor máximo de flujo térmico (en mW) de cristalización (tiempo en el que se alcanza la tasa de cristalización máxima, equivalente al tiempo de semicristalización, $t_{1/2}$, a una temperatura de 124 °C bajo condiciones quiescentes, medido en modo isotérmico en un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés); LCBI es la relación entre el radio cuadrático medio de giro medido, R_g , medido mediante GPC-MALLS, y el radio cuadrático medio de giro para un PE lineal que presenta el mismo peso molecular, con un peso mol. de 1.000.000 g/mol.

El comonomero o comonomeros presentes en los copolímeros de etileno se seleccionan generalmente de olefinas con la fórmula $CH_2=CHR$ en la que R es un radical alquilo, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de carbono.

Son ejemplos específicos, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1. Un comonomero particularmente preferente es hexeno-1.

En particular, en una realización preferente, la presente composición comprende:

- A) 30 % a 70 % en peso, preferentemente 40 % a 60 % en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (siendo preferente el homopolímero) con una densidad igual o superior a 0,960 g/cm³ e índice de fluidez MIE a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg, según la norma ISO 1133, de 2 g/10 min o superior, preferentemente de 5 g/10 min o superior;
- B) 30 % a 70 % en peso, preferentemente 40 % a 60 % en peso de un copolímero de etileno con un valor de MIE inferior al valor MIE de A), preferentemente inferior a 0,5 g/10 min.

Las magnitudes en porcentaje anteriormente indicadas se proporcionan con respecto al peso total de A) + B).

Los intervalos de MIE específicos para el componente A) son:

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

Tal como se ha indicado anteriormente, la presente composición de polietileno puede utilizarse ventajosamente para producir artículos de moldeo por soplado.

De hecho, se caracteriza preferentemente por las propiedades siguientes.

- Resistencia a la fisuración por tensión ambiental medida mediante ensayo FNCT a 4 MPa/80 °C superior a 150 h, en particular superior a 250 h;
- Relación de hinchamiento superior a 185 %;
- Resistencia al impacto Charpy aCN (T=0 °C) de 10 kJ/m² o superior.
- Ausencia sustancial de geles con un diámetro de gel superior a 700 µm.

En los ejemplos se proporcionan los detalles de los métodos de ensayo.

El procedimiento de moldeo por soplado generalmente se lleva a cabo en primer lugar plastificando la composición de polietileno en un extrusor a temperaturas comprendidas en el intervalo de entre 180 °C y 250 °C y después extruyéndola por una matriz en un molde de soplado, en donde se somete a enfriamiento.

Aunque no se conoce la existencia de ninguna limitación necesaria de principio respecto al tipo de procedimientos y catalizadores de polimerización que deben utilizarse, se ha encontrado que la presente composición de etileno puede prepararse mediante un procedimiento de polimerización en fase gaseosa en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

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

Los catalizadores particularmente preferentes comprenden el producto de la reacción de dicho compuesto organometálico de grupo 1, 2 o 13 de la Tabla periódica de elementos con un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCh.

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

De esta manera, en una realización preferente, la presente composición de polietileno puede obtenerse mediante la utilización de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, más preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta soportado sobre MgCl₂, todavía más preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción de:

- a) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti y un compuesto donador de electrones (DE) soportado sobre MgCh,
- b) un compuesto de organo-Al, y opcionalmente:
- c) un compuesto donador de electrones externo, DE_{ext}.

Preferentemente en el componente a) la proporción molar de DE/Ti está comprendida entre 1,5 y 3,5, y la proporción molar de Mg/Ti es superior a 5,5, en particular es de entre 6 y 80.

Entre los compuestos de titanio adecuados se encuentran los tetrahaluros o los compuestos de fórmula TiX_n(OR¹)_{4-n}, en la que 0 ≤ n ≤ 3, X es halógeno, preferentemente cloro, y R¹ es un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferente.

El compuesto DE se selecciona generalmente de entre alcoholes, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos, éteres alifáticos y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos.

Preferentemente, el compuesto DE se selecciona de entre amidas, ésteres y alcoxisilanos.

Se han obtenido excelentes resultados con la utilización de ésteres que, de esta manera, resultan particularmente preferentes como compuesto DE. Son ejemplos específicos de ésteres, los ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₂₀, y en particular los ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácidos monocarboxílicos alifáticos, tales como acetato de etilo, formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de i-propilo, acetato de n-

butilo y acetato de i-butilo. Además, también resultan preferentes los éteres alifáticos y particularmente los éteres alifáticos C₂-C₂₀, tales como tetrahidrofurano (THF) o dioxano.

En dicho componente catalizador sólido, MgCh es el soporte básico, aunque pueden utilizarse cantidades menores de portadores adicionales. El MgCh puede utilizarse sin modificación u obtenerse de compuestos de Mg utilizados como precursores que pueden transformarse en MgCh mediante la reacción con compuestos halogenantes. Resulta particularmente preferente la utilización de MgCh en forma activa, que es ampliamente conocida de la literatura de patentes como soporte para catalizadores de Ziegler-Natta. Las patentes n.º US 4.298.718 y n.º US 4.495.338 fueron las primeras en describir la utilización de dichos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Es conocido a partir de dichas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes de catálisis para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en la tarjeta ASTM de referencia del espectro del haluro no activo presenta una intensidad disminuida y está ensanchada. En los espectros de rayos X de los dihaluros de magnesio en forma activa preferentes, dicha línea más intensa presenta una intensidad disminuida y ha sido sustituida por un halo cuya intensidad máxima está desplazada hacia ángulos menores respecto a la de la línea más intensa.

Particularmente adecuados para la preparación de la composición de polietileno de la presente invención son los catalizadores en los que el componente catalizador sólido a) se obtiene poniendo en contacto en primer lugar el compuesto de titanio con MgCl₂ o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en la presencia de un medio inerte, preparando de esta manera un producto intermedio a') que contiene un compuesto de titanio soportado sobre MgCl₂, en el que el producto intermedio a') seguidamente se pone en contacto con el compuesto DE que se añade a la mezcla de reacción solo o en una mezcla con otros compuestos en la que representa el componente principal, opcionalmente en la presencia de un medio inerte.

Con la expresión «componente principal» los presentes inventores pretenden referirse a que dicho compuesto DE debe ser el componente principal en términos de cantidad molar con respecto a los demás posibles compuestos, excluidos los solventes o diluyentes inertes utilizados para manipular la mezcla de contacto. A continuación, el producto tratado DE puede someterse a lavados con los solventes apropiados con el fin de recuperar el producto final. En caso necesario, el tratamiento con el compuesto DE deseado puede repetirse una o más veces.

Tal como se ha mencionado anteriormente, puede utilizarse un precursor de MgCh como compuesto de Mg esencial de partida. Lo anterior puede seleccionarse, por ejemplo de compuesto de Mg de fórmula MgR'₂ en la que los grupos R' pueden ser independientemente grupos hidrocarburo C₁-C₂₀ sustituidos opcionalmente, grupos OR, grupos OCOR, cloro, en los que R es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀ sustituido opcionalmente, con la condición evidente de que los grupos R' no sean simultáneamente cloro. También adecuados como precursores son los aductos de Lewis entre MgCh y bases de Lewis adecuadas. Una clase particular y preferente está constituida por los aductos MgCh (R''OH)_m en los que los grupos R'' son grupos hidrocarburo C₁-C₂₀, preferentemente grupos alquilo C₁-C₁₀, y m es un valor entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,5 y 3, y más preferentemente, entre 0,5 y 2. Los aductos de este tipo pueden obtenerse generalmente mediante la mezcla de alcohol y MgCh en la presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100 °C a 130 °C). A continuación, la emulsión se desactiva rápidamente, causando de esta manera la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Se informa de métodos representativos para la preparación de dichos aductos esféricos en, por ejemplo, los documentos n.º USP 4.469.648, n.º USP 4.399.054 y n.º WO98/44009. Otro método utilizable para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito en, por ejemplo, las patentes n.º US 5.100.849 y n.º 4.829.034.

Resultan particularmente interesantes los aductos de MgCl₂•(EtOH)_m en los que m es un valor entre 0,15 y 1,7 obtenidos sometiendo los aductos con un contenido de alcohol más alto a un procedimiento de desalcoholación térmica realizado en un flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 150 °C hasta reducir el contenido de alcohol al valor anteriormente indicado. Se describe un procedimiento de dicho tipo en el documento n.º EP 395083.

La desalcoholación también puede llevarse a cabo químicamente mediante la puesta en contacto del aducto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos alcohol.

Generalmente, dichos aductos desalcoholados también se caracterizan por una porosidad (medida mediante el método de mercurio) debida a poros con radios de hasta 0,1 µm comprendida entre 0,15 y 2,5 cm³/g, preferentemente de entre 0,25 y 1,5 cm³/g.

Dichos aductos se hacen reaccionar con el compuesto TiX_n(OR¹)_{4-n} (o posiblemente mezclas del mismo) mencionado anteriormente, que preferentemente es tetracloruro de titanio. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante suspensión del aducto en TiCl₄ (generalmente frío). La mezcla se calienta hasta temperaturas de entre 80 °C y 130 °C, y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo una o más veces. Preferentemente se repite dos veces. También puede llevarse a cabo en la presencia de un compuesto donador de electrones tal como los mencionados anteriormente. Al final del procedimiento, se recupera el sólido mediante separación de la suspensión a través de los métodos convencionales (tal como la sedimentación y eliminación del líquido, filtración y centrifugación) y puede someterse a lavados con solventes. Aunque

los lavados normalmente se llevan a cabo con líquidos hidrocarburos inertes, también resulta posible utilizar solventes más polares (que presentan, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta), tales como hidrocarburos halogenados.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el producto intermedio seguidamente se pone en contacto con el compuesto DE bajo condiciones capaces de fijar sobre el sólido una cantidad eficaz de donante. Debido a la elevada versatilidad de dicho método, la cantidad de donante utilizada puede variar ampliamente. A título de ejemplo, puede utilizarse en una proporción molar con respecto al contenido de Ti en el producto intermedio comprendida entre 0,5 y 20 y preferentemente entre 1 y 10. Aunque no resulta estrictamente necesario, el contacto se lleva a cabo normalmente en un medio líquido, tal como un hidrocarburo líquido. La temperatura a la que tiene lugar el contacto puede variar dependiendo de la naturaleza de los reactivos. Generalmente está comprendida en el intervalo de entre -10 °C y 150 °C, y preferentemente de entre 0 °C y 120 °C. Resulta evidente que las temperaturas que causan la descomposición o degradación de cualesquiera reactivos específicos deben evitarse, aunque estén comprendidas dentro del intervalo generalmente adecuado. Además, el tiempo de tratamiento puede variar dependiendo de otras condiciones, tales como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la concentración, etc. Como indicación general, dicha etapa de contacto puede prolongarse entre 10 minutos y 10 horas, más frecuentemente entre 0,5 y 5 horas. Si se desea, con el fin de incrementar adicionalmente el contenido final de donante, puede repetirse dicha etapa una o más veces. Al final de dicha etapa, se recupera el sólido mediante separación de la suspensión a través de los métodos convencionales (tal como la sedimentación y eliminación del líquido, filtración y centrifugación) y puede someterse a lavados con solventes. Aunque los lavados normalmente se llevan a cabo con líquidos hidrocarburos inertes, también resulta posible utilizar solventes más polares (que presentan, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta), tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

Tal como se ha indicado anteriormente, dicho componente catalizador sólido se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción del mismo, según métodos conocidos, con un compuesto organometálico de grupo 1, 2 o 13 de la Tabla periódica de los elementos, en particular con un compuesto alquil-Al.

El compuesto alquil-Al preferentemente se selecciona de entre compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio y tri-n-octil-aluminio. También resulta posible utilizar haluros de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio o sesquicloruros de alquil-aluminio, tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$ opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquil-aluminio.

El compuesto donante de electrones externo DE_{ext} utilizado opcionalmente para preparar dichos catalizadores de Ziegler-Natta puede ser igual o diferente del DE utilizado en el componente catalizador sólido a). Preferentemente se selecciona del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y sus mezclas. En particular, puede seleccionarse ventajosamente de los éteres alifáticos C_2-C_{20} y, en particular, los éteres cíclicos preferentemente que presentan 3 a 5 átomos de carbono, tales como tetrahidrofurano y dioxano.

El catalizador puede prepolimerizarse de acuerdo con técnicas conocidas, mediante la producción de cantidades reducidas de poliolefina, preferentemente polipropileno o polietileno. La prepolimerización puede llevarse a cabo antes de la adición del compuesto donador de electrones, DE, de esta manera sometiendo el producto intermedio a') a prepolimerización. Alternativamente, resulta posible someter a prepolimerización el componente catalizador sólido a).

La cantidad de prepolímero producido puede ser de hasta 500 g por gramo de producto intermedio a') o de componente a). Preferentemente, es de entre 0,5 y 20 g por gramo de producto intermedio a').

La prepolimerización se lleva a cabo con la utilización de un cocatalizador adecuado, tal como compuestos de organo-aluminio que también puede utilizarse en combinación con un compuesto donador de electrones externo, tal como se ha comentado anteriormente.

Puede llevarse a cabo a temperaturas de entre 0 °C y 80 °C, preferentemente de entre 5 °C y 70 °C, en la fase líquida o gaseosa.

Los catalizadores en los que el producto intermedio a') se someten a prepolimerización tal como se ha indicado anteriormente resultan particularmente preferentes.

Se ha encontrado que, mediante la utilización del catalizador de polimerización anteriormente indicado, puede prepararse la composición de polietileno de la presente invención en un procedimiento que comprende las etapas siguientes, en cualquier orden mutuo:

- a) polimerización de etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en un reactor de fase gaseosa en la presencia de hidrógeno;
- b) copolimerización de etileno con uno o más comonómeros en otro reactor de fase gaseosa en la presencia de una cantidad de hidrógeno inferior a la etapa a);

en donde en por lo menos uno de dichos reactores de fase gaseosa, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una primera zona de polimerización (elevador) bajo condiciones de fluidización o transporte

rápido, abandonan dicho elevado y entran en una segunda zona de polimerización (bajante) a través del que fluyen hacia abajo bajo la acción de la gravedad, abandonan dicho bajante y son nuevamente introducidos en el elevador, estableciendo de esta manera una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.

En la primera zona de polimerización (elevador), se establecen condiciones de fluidización rápida mediante alimentación de una mezcla gaseosa que comprende una o más olefinas (etileno y comonómeros) a una velocidad superior a la velocidad de transporte de las partículas de polímero. La velocidad de dicha mezcla gaseosa se encuentra comprendida preferentemente entre 0,5 y 15 m/s, preferentemente entre 0,8 y 5 m/s. Las expresiones «velocidad de transporte» y «condiciones de fluidización rápida» son bien conocidas de la técnica; para una definición de las mismas, ver, por ejemplo, "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, página 155 y siguientes, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

En la segunda zona de polimerización (bajante), las partículas de polímero fluyen bajo la acción de la gravedad en una forma densificada, de manera que se alcanzan valores elevados de densidad del sólido (masa de polímero por volumen de reactor), que se aproximan a la densidad aparente del polímero.

En otras palabras, el polímero fluye verticalmente hacia abajo en el bajante en un flujo de pistón (modo de flujo empaquetado), de modo que solo se arrastran pequeñas cantidades de gas entre las partículas de polímero.

Dicho procedimiento permite obtener de la etapa a) un polímero de etileno con un peso molecular inferior al del copolímero de etileno obtenido de la etapa b).

Preferentemente, la copolimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente bajo (etapa a) se lleva a cabo corriente arriba de la copolimerización de etileno para producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente alto (etapa b). Con este objetivo, en la etapa a) se alimenta una mezcla gaseosa que comprende etileno, hidrógeno, comonómero y un gas inerte, a un primer reactor de fase gaseosa, preferentemente un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa. La polimerización se lleva a cabo en la presencia del catalizador de Ziegler-Natta anteriormente indicado.

Se alimenta hidrógeno en una cantidad dependiente del catalizador específico utilizado y, en cualquier caso, adecuada para obtener en la etapa a) un polímero de etileno con un índice de fluidez MIE de 5 g/10 min o superior. Con el fin de obtener el intervalo de MIE anteriormente indicado, en la etapa a), la proporción molar de hidrógeno/etileno es indicativamente de entre 0,8 y 3; la cantidad de monómero de etileno es de entre 2 % y 20 % en volumen, preferentemente de entre 5 % y 15 % en volumen, respecto al volumen total de gas presente en el reactor de polimerización. La parte remanente de la mezcla de alimentación está representada por gases inertes y uno o más comonómeros, en caso de haber. Los gases inertes que son necesarios para disipar el calor generado por la reacción de polimerización se seleccionan convenientemente de entre nitrógeno o hidrocarburos saturados, siendo el más preferente el propano.

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

En una realización preferente, el polímero de etileno obtenido en la etapa a) representa entre 30 % y 70 % en peso del polímero de etileno total producido en el procedimiento global, es decir, en el primer y segundo reactores conectados en serie.

El polímero de etileno procedente de la etapa a) y el gas arrastrado seguidamente se pasan por una etapa de separación sólido/gas, con el fin de evitar que la mezcla gaseosa procedente del primer reactor de polimerización entre en el reactor de la etapa b) (segundo reactor de polimerización de fase gaseosa). Dicha mezcla gaseosa puede reciclarse de vuelta al primer reactor de polimerización, mientras que el polímero de etileno separado se alimenta al reactor de la etapa b). Un punto de alimentación adecuado del polímero en el segundo reactor se encuentra en la parte de conexión entre el bajante y el elevador, en donde la concentración de sólidos es particularmente baja, de manera que las condiciones de flujo no resultan afectadas negativamente.

La temperatura operativa en la etapa b) se encuentra comprendida en el intervalo de entre 65 °C y 95 °C, y la presión, en el intervalo de entre 1,5 y 4,0 MPa. El segundo reactor de fase gaseosa está destinado a producir un copolímero de etileno de peso molecular relativamente elevado mediante copolimerización de etileno con uno o más comonómeros. Además, con el fin de ensanchar la distribución de pesos moleculares del polímero de etileno final, el reactor de la etapa b) puede operarse convenientemente mediante el establecimiento de diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del elevador y el bajante.

Con dicho propósito, en la etapa b), la mezcla de gases que arrastra las partículas de polímero y procedente del elevador puede evitarse parcial o totalmente que entre en el bajante, de manera que se obtienen dos zonas de diferente composición gaseosa. Lo anterior puede conseguirse mediante la alimentación de un gas y/o una mezcla líquida al bajante por una línea colocada en un punto adecuado del bajante, preferentemente en la parte superior del mismo. Dicha mezcla de gas y/o líquido debe presentar una composición adecuada, diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el elevador. El flujo de dicha mezcla gaseosa y/o líquida puede regularse de manera que se

genere un flujo hacia arriba de la contracorriente gaseosa respecto al flujo de las partículas de polímero, especialmente en la parte más superior del mismo, que actúe de barrera a la mezcla de gases arrastrada entre las partículas de polímero procedente del elevador. En particular, resulta ventajoso alimentar una mezcla con un bajo contenido de hidrógeno con el fin de producir la fracción de polímero de peso molecular más alto en el bajante. Puede alimentarse uno o más comonomeros en el bajante de la etapa b), opcionalmente junto con etileno, propano u otros gases inertes.

La proporción molar de hidrógeno/etileno en el bajante de la etapa b) está comprendida entre 0,005 y 0,2; la concentración de etileno está comprendida entre 0,5 % y 15 %, preferentemente entre 0,5 % y 10 % en volumen; la concentración de comonomero está comprendida entre 0,1 % y 1,5 % en volumen, respecto al volumen total de gas presentes en dicho bajante. El resto es propano o gases inertes similares. Debido a que está presente una concentración molar muy baja de hidrógeno en el bajante, llevan a cabo el presente procedimiento resulta posible unir una cantidad relativamente alta de comonomero a la fracción de polietileno de peso molecular elevado.

Las partículas de polímero procedentes del bajante se reintroducen en el elevador de la etapa b).

Debido a que las partículas de polímero siguen reaccionando y ya no se alimenta más comonomero en el elevador, la concentración de dicho comonomero cae hasta un intervalo de entre 0,1 % y 1,2 % en volumen, respecto al volumen total de gas presente en dicho elevador. En la práctica, el contenido de comonomero se controla con el fin de obtener la densidad deseada del polietileno final. En el elevador de la etapa b), la proporción molar de hidrógeno/etileno está comprendida en el intervalo de entre 0,01 y 0,5; la concentración de etileno está comprendida entre 5 % y 20 % en volumen respecto al volumen total de gas presente en dicho elevador. El resto es propano u otros gases inertes.

Se proporciona más información sobre el procedimiento de polimerización anteriormente descrito en el documento n.º WO2005019280.

Ejemplos

La práctica y las ventajas de las diversas realizaciones, composiciones y métodos proporcionados en la presente memoria se dan a conocer posteriormente, en los ejemplos siguientes. Estos ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos del alcance según las reivindicaciones adjuntas de ningún modo en absoluto.

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

Densidad

Determinada según la norma ISO 1183 a 23 °C.

Viscosidad de cizalla compleja $\eta_{0,02}$ (eta (0,02))

Medida a una frecuencia angular de 0,02 rad/s y a 190 °C, del modo siguiente.

Las muestras se prensaron en caliente durante 4 min a 200 °C y 200 bar formando placas de 1 mm de grosor. Especímenes de disco de 25 mm de diámetro se estamparon e insertaron en el reómetro, que se había precalentado a 190 °C. La medición puede llevarse a cabo utilizando cualquier reómetro rotacional disponible comercialmente. En el presente ensayo se utilizó un Anton Paar MCR 300, con una geometría de doble plato. Se llevó a cabo un denominado barrido de frecuencias (tras 4 min de recocido de la muestra a la temperatura de medición) a T=190 °C bajo amplitud de deformación constante de 5 %, midiendo y analizando la respuesta al estrés del material en el intervalo de frecuencias de excitación ω de entre 628 y 0,02 rad/s. Se utilizó el software básico estandarizado para calcular las propiedades reológicas, es decir, el módulo de almacenamiento, G' , el módulo de pérdida, G'' , el retardo de fase δ ($=\arctan(G''/G')$) y la viscosidad compleja, η^* , como una función de la frecuencia aplicada, es decir, $\eta^*(\omega) = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2} / \omega$. El valor de este último a una frecuencia aplicada ω de 0,02 rad/s es $\eta_{0,02}$.

Índice HMWcopo

Con el fin de cuantificar la cristalización y potencial de procesabilidad del polímero, se utilizó el índice HMWcopo (copolímero de alto peso molecular), que se define mediante la fórmula a continuación:

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

Decrece con potencial creciente de procesamiento fácil ((baja viscosidad de fusión) y la cristalización rápida del polímero. También es una descripción y cuantificación de la cantidad de fracción de alto peso molecular, que se correlaciona con la viscosidad de cizalla compleja del fundido $\eta_{0,02}$ a la frecuencia de 0,02 rad/s, medida tal como se ha indicado anteriormente, y la cantidad de comonomero incorporada que retrasa la cristalización, cuantificada por el tiempo de flujo térmico máximo para la cristalización quiescente, t_{maxDSC} .

La t_{maxDSC} se determinó utilizando un aparato de calorimetría de barrido diferencial, TA Instruments Q2000, bajo

condiciones isotérmicas a una temperatura constante de 124 °C. Se pesaron 5-6 mg de muestra y se introdujeron en recipientes de aluminio para DSC. La muestra se calentó a 20 °K/min hasta 200 °C y se enfrió nuevamente también a 20 °K/min hasta la temperatura de ensayo, con el fin de borrar la historia térmica. El ensayo isotérmico se inició inmediatamente después y se registró el tiempo hasta producirse la cristalización. El intervalo de tiempo hasta el máximo (pico) de flujo térmico de cristalización, $t_{\max DSC}$, se determinó utilizando el software del proveedor (TA Instruments). Se repitió la medición 3 veces y seguidamente se calculó un valor promedio (en min). En caso de no observarse cristalización bajo dichas condiciones durante más de 120 minutos, se utilizó el valor de $t_{\max DSC}=120$ minutos para cálculos posteriores del índice HMWcopo.

El valor de la viscosidad de fusión $\eta_{0,02}$ se multiplicó por el valor de $t_{\max DSC}$ y el producto se normalizó mediante un factor de 100000 (10^5).

Determinación de la distribución de pesos moleculares

La determinación de las distribuciones de la masa molar y las medias M_n , M_w , M_z y M_w/M_n derivadas de las mismas se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura utilizando el método descrito en la norma ISO 16014-1, -2, -4, publicaciones de 2003. Los datos concretos según las normas ISO mencionadas son los siguientes: Solvente: 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura de aparato y soluciones: 135 °C y como detector de concentración: detector de infrarrojos IR-4 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), capaz de ser utilizado con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la precolumna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 (Showa Denko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Muenchen, Alemania) siguientes conectadas en serie.

El solvente se destiló al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 0,025 % en peso. El caudal utilizado era de 1 ml/min; se inyectaron 500 µl y la concentración de polímero estaba comprendida en el intervalo 0,01 % < conc. < 0,05 % p/p. La calibración de peso molecular se estableció mediante la utilización de patrones de poliestireno (PS) monodispersado de Polymer Laboratories (ahora Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Boeblingen, Alemania) en el intervalo de 580 g/mol hasta 11600000 g/mol y adicionalmente con hexadecano.

A continuación, se adaptó la curva de calibración al polietileno (PE) mediante el método de calibración universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., y en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Por lo tanto, los parámetros de Mark-Houwink utilizados fueron para PS: $k_{PS}=0,000121$ dl/g, $\alpha_{PS}=0,706$ y para PE, $k_{PE}=0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0,725$, válidos en TCB a 135 °C. El registro de datos, calibración y cálculos se llevaron a cabo utilizando NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Alemania), respectivamente.

Índice de fluidez

Determinado según la norma ISO 1133 a 190 °C con la carga especificada.

Índice de ramificación de cadena larga (RCL)

El índice de RCL corresponde al factor de ramificación g' , medido para un peso molecular de 10^6 g/mol. El factor de ramificación g' , que permite determinar las ramas de cadena larga a M_w elevado, se midió mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) acoplada con dispersión de luz láser multiángulo (MALLS). El radio de giro de cada fracción eluida de la GPC (tal como se ha indicado anteriormente, aunque con un caudal de 0,6 ml/min y una columna empaquetada con partículas de 30 µm) se midió mediante el análisis de la dispersión lumínica en diferentes ángulos con el detector MALLS (Wyatt Dawn EOS, Wyatt Technology, Santa Barbara, Calif.). Se utilizó una fuente de láser de 120 mW de longitud de onda 658 nm. Se consideró que el índice de refracción específico era de 0,104 ml/g. La evaluación de los datos se llevó a cabo con Wyatt ASTRA 4.7.3 y software CORONA 1.4. Se determinó el índice de RCL tal como se describe a continuación.

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

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

en la que $\langle Rg^2 \rangle$, M es el radio cuadrático medio de giro para la fracción de peso molecular M .

El radio de giro de cada fracción eluida de la GPC (tal como se ha indicado anteriormente, aunque con un caudal de 0,6 ml/min y una columna empaquetada con partículas de 30 µm) se midió mediante el análisis de la dispersión lumínica en los diferentes ángulos. Por lo tanto, a partir de dicha configuración de MALLS, resulta posible determinar el peso molecular M y $\langle Rg^2 \rangle_{\text{muestra}, M}$ y definir una g' a una M medida $=10^6$ g/mol. La $\langle Rg^2 \rangle_{\text{ref. lineal}, M}$ se calculó mediante la relación establecida entre el radio de giro y el peso molecular para un polímero lineal en solución (Zimm y

Stockmayer WH 1949)) y se confirmó mediante la medición de una referencia de PE lineal con el mismo aparato y metodología descritos.

Se describe el mismo protocolo en los documentos siguientes.

Zimm BH, Stockmayer WH (1949) The dimensions of chain molecules containing branches and rings. J. Chem. Phys. 17
Rubinstein M., Colby RH. (2003), Polymer Physics, Oxford University Press

Contenido de comonomero

Se determinó el contenido de comonomero mediante IR de acuerdo con la norma ASTM D 6248 98 utilizando un espectrómetro de FT-IR Tensor-27 de Bruker, calibrado con un modelo quimiométrico para determinar las cadenas laterales etilo o butilo en el PE para buteno o hexeno como comonomero, respectivamente. Se compararon los resultados con el contenido de comonomero estimado a partir del equilibrio másico del procedimiento de polimerización y se encontró que concordaban.

Relación de hinchamiento

Se midió la relación de hinchamiento de los polímeros estudiados utilizando un reómetro capilar, Göttfert Rheotester2000 y Rheograph25, a T=190 °C, dotado de una matriz 30/2/2/20 comercial (longitud total: 30 mm, longitud activa=2 mm, diámetro=2 mm, L/D=2/2 y 20° de ángulo de entrada) y un dispositivo óptico (diodo láser de Göttfert) para la medición del grosor de la hebra extruida. La muestra se fundió en el barril capilar a 190 °C durante 6 min y se extruyó con una velocidad de pistón correspondiente a la tasa de cizalla resultante en la matriz de 1440 s⁻¹.

Se cortó el extruido (con un dispositivo de corte automático de Göttfert) a una distancia de 150 mm de la salida de la matriz, en el momento en que el pistón alcanzó una posición de 96 mm desde la entrada a la matriz. Se midió el diámetro del extruido con un diodo láser a una distancia de 78 mm de la salida de la matriz, en función del tiempo. El valor máximo corresponde a D_{extrusor}. La relación de hinchamiento se determinó a partir del cálculo:

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

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

Ensayo de impacto tensil con muesca AZK

La resistencia al impacto tensil se determina aplicando la norma ISO 8256:2004 con especímenes de doble muesca de tipo 1 según el método A. Los especímenes de ensayo (4x10x80 mm) se cortaron de una lámina moldeada por compresión que había sido preparada de acuerdo con los requisitos de la norma ISO 1872-2 (tasa de enfriamiento media de 15 °K/min y presión alta durante la etapa de enfriamiento). Los especímenes de ensayo presentaban una muesca en ambas caras con una muesca en V a 45°. La profundidad era de 2±0,1 mm y el radio de curvatura en la depresión de la muesca era de 1,0±0,05 mm.

La longitud libre entre pinzas era de 30±2 mm. Antes de las mediciones, se acondicionaron todos los especímenes de ensayo a una temperatura constante de -30 °C durante un periodo de entre 2 y 3 horas. El procedimiento para las mediciones de la resistencia al impacto tensil, incluyendo la corrección de energía de acuerdo con el método A, se describe en la norma ISO 8256.

Ensayo ESCR de Bell

El ensayo de resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés, de teléfono de Bell) se midió de acuerdo con las normas ASTM D1693:2013 (método B) y DIN EN ISO 22088-3:2006. Se recortaron 10 especímenes de ensayo rectangulares (38x13x2 mm) a partir de una lámina moldeada por compresión que había sido preparada de acuerdo con los requisitos de la norma ISO 1872-2 (tasa de enfriamiento media: 15 °K/min y presión alta durante la etapa de enfriamiento). Se realizaron muescas con una cuchilla hasta una profundidad de 0,4 mm en paralelo a los ejes longitudinales, centrados en una de las caras anchas. Después, se doblaron en una forma de U con un dispositivo de doblado especial, con la cara con muesca orientada hacia arriba. Dentro de los 10 minutos posteriores al doblado, los especímenes en forma de U se introdujeron en un tubo de vidrio y se llenó con una solución acuosa al 10 % en vol. de 4-nonilfenil-polietilenglicol (Arkopal N100) a 50 °C y se selló con un tapón de goma. El espécimen se inspeccionó visualmente para grietas cada hora el primer día y después cada día, y tras 7 días, semanalmente (cada 168 h). El valor final obtenido es el punto de fallo al 50 % (F₅₀) de los 10 especímenes de ensayo en el tubo de vidrio.

Resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental de acuerdo con el ensayo completo de fluencia en muesca (FNCT, por sus siglas en inglés)

La resistencia de agrietamiento bajo carga ambiental de muestras de polímero se determinó de acuerdo con la norma internacional ISO 16770 (FNCT) en solución acuosa de surfactante. A partir de la muestra de polímero se preparó una lámina de 10 mm de grosor moldeada por compresión. Se practicaron muescas en las barras de sección transversal cuadrada (10x10x100 mm) con una cuchilla en cuatro caras perpendicularmente a la dirección de estrés. Se utilizó un dispositivo para realizar las muescas descrito por M. Fleissner en *Kunststoffe* 77 (1987), páginas 45, para la muesca aguda, con una profundidad de 1,6 mm.

Se calculó la carga aplica a partir de la fuerza tensil dividida por la superficie inicial de ligamento. La superficie de ligamento es la superficie remanente=superficie total en sección transversal de espécimen menos superficie de muesca. Para el espécimen de FNCT: $10 \times 10 \text{ mm}^2 - 4 \text{ veces} - \text{de superficie de muesca trapezoidal} = 46,24 \text{ mm}^2$ (la sección transversal remanente para el proceso de fallo/propagación de grieta). El espécimen de ensayo se cargó con la condición estándar sugerida por la norma ISO 16770 con carga constante de 4 MPa a 80 °C en una solución acuosa al 2 % (en peso) de surfactante no iónico ARKOPAL N100. Se detectó el tiempo hasta la ruptura del espécimen de ensayo.

Ensayo Charpy aCN

Se determinó la resistencia a la fractura mediante un método interno en barras de ensayo que medían 10x10x80 mm que se habían aserrado a partir de una lámina moldeada por compresión con un grosor de 10 mm. Se practicaron muescas en seis de estas barras de ensayo, en el centro, utilizando una cuchilla en el dispositivo de realización de muescas mencionado anteriormente para el ensayo FNCT. La profundidad de las muescas fue de 1,6 mm. Las mediciones se llevaron a cabo sustancialmente de acuerdo con el método de medición Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1, con especímenes de ensayo modificados y geometría de impacto modificada (distancia entre soportes).

Todos los especímenes de ensayo se acondicionaron a la temperatura de medición, de -30 °C, durante un periodo de entre 2 y 3 horas. A continuación, se colocó un espécimen de ensayo sin retardo sobre el soporte de un probador de impacto de péndulo de acuerdo con la norma ISO 179-1. La distancia entre los soportes era de 60 mm. Se activó la caída del martillo 2 J, fijando el ángulo de caída en 160°, la longitud del péndulo en 225 mm y la velocidad de impacto, en 2,93 m/s. El valor de la resistencia a la fractura se expresa en kJ/m² y viene dada por el cociente entre la energía de impacto consumida y la superficie inicial en sección transversal en la muesca, aCN. En el presente ensayo solo puede utilizarse los valores para la fractura completa y la fractura en bisagra como la base para un significado común (ver la sugerencia de la norma ISO 179-1).

Medición de película fundida

La medición de la película se llevó a cabo en un extrusor OCS tipo ME 202008-V3 con un diámetro de tornillo de 20 mm y una longitud de tornillo de 25 D, con una anchura de la boquilla de la matriz de 150 mm. La línea de extrusión estaba equipada con un rodillo enfriador y un devanador (modelo OCS CR-9). El equipo óptico consistía en una cámara analizadora de superficie de película OSC, modelo FTA-100 (sistema de cámara flash) con una resolución de 26 µm x 26 µm. Tras purgar la resina en primer lugar durante 1 hora para estabilizar las condiciones de la extrusión, tuvo lugar la inspección y registro de valores durante los 30 minutos posteriores. Se extruyó la resina a 220 °C con una velocidad de extracción de aprox. 2,7 m/min, generando una película de 50 µm de grosor. La temperatura del rodillo de enfriamiento era de 70 °C.

Dicha inspección con la cámara de analizador de superficie proporcionó el contenido total de geles y el contenido de geles con un diámetro superior a 700 µm, tal como se informa en la Tabla 1.

Configuración del procedimiento

El procedimiento de polimerización se llevó a cabo bajo condiciones continuas en una planta que comprendía dos reactores de fase gaseosa conectados en serie, tal como se muestra en la figura 1.

El catalizador de polimerización se preparó del modo siguiente.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador

Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol siguiendo el método descrito en el Ejemplo 2 de la patente n.º 4.399.054, aunque trabajando a 2000 rpm en lugar de 10000 rpm. El aducto se sometió a un tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperaturas de 50 °C a 150 °C hasta alcanzar un contenido en peso de 25 % de alcohol.

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 2 l purgado con nitrógeno se introdujo 1 l de TiCl₄ a 0 °C. A continuación, a la misma temperatura, se añadieron bajo agitación 70 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contenía 25 % en peso de etanol y se preparó tal como se ha indicado anteriormente. Se elevó la temperatura a 140 °C en 2 h y se

mantuvo durante 120 minutos. A continuación, se interrumpió la agitación y se dejó que el producto sólido sedimentase y se aspiró el sobrenadante líquido. Seguidamente, se lavó el residuo sólido una vez con heptano a 80 °C y cinco veces con hexano a 25 °C y se secó al vacío a 30 °C.

En un vector de vidrio de 260 cm³ dotado de agitador, se introdujeron 351,5 cm³ de hexano a 20 °C y bajo agitación se añadieron 7 g del componente catalizador preparado tal como se ha indicado anteriormente, a 20 °C. Manteniendo constante la temperatura interna, se introdujeron lentamente en el reactor 5,6 cm³ de tri-n-octil-aluminio (TNOA) en hexano (aproximadamente 370 g/l) y una cantidad de ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CMMS) de manera que la proporción molar TNOA/CMMS fuese de 50, y la temperatura se llevó a 10 °C. Tras 10 minutos de agitación, se introdujeron cuidadosamente 10 g de propileno en el reactor a la misma temperatura durante un tiempo de 4 horas. Se realizó un seguimiento del consumo de propileno en el reactor y se interrumpió la polimerización al considerar que se había alcanzado una conversión teórica de 1 g de polímero por g de catalizador. A continuación, se filtró el contenido completo y se lavó tres veces con hexano a una temperatura de 30 °C (50 g/l). Tras el secado, el catalizador prepolimerizado resultante se analizó y se encontró que contenía 1,05 g de polipropileno por g de catalizador inicial, 2,7 % de Ti, 8,94 % Mg y 0,1 % de Al.

Soportado del donador interno de electrones sobre el catalizador prepolimerizado

Se cargaron aproximadamente 42 g del catalizador prepolimerizado sólido que se había preparado tal como se ha indicado anteriormente, en un reactor de vidrio purgado con nitrógeno y se generó una suspensión con 0,8 l de hexano a 50 °C.

A continuación, se añadió cuidadosamente gota a gota (en 10 minutos) acetato de etilo en tal cantidad que la proporción molar entre el Mg del catalizador prepolimerizado y la base de Lewis orgánica fuese de 1,7.

La suspensión se mantuvo bajo agitación durante 2 h, con todavía 50 °C como temperatura interna.

Después, se detuvo la agitación y se dejó que sedimentase el sólido. Se llevó a cabo un único lavado de hexano a temperatura ambiente antes de recuperar y secar el catalizador final.

Ejemplo 1

Polimerización

Se alimentaron 8,9 g/h del catalizador sólido preparado tal como se ha indicado anteriormente, con una proporción molar alimentada de donante de electrones/Ti de 8, utilizando 5 kg/h de propano líquido en un primer recipiente de precontacto bajo agitación, en el que también se añadieron dosis de triisobutil-aluminio (TIBA), cloruro de dietil-aluminio (DEAC) y el donante de electrones tetrahidrofurano (THF). La proporción en peso de triisobutil-aluminio y cloruro de dietil-aluminio era de 7:1. La proporción entre alquilos de aluminio (TIBA + DEAC) y el catalizador sólido era de 5:1. La proporción en peso de alquilos a THF era de 70. El primer recipiente de precontacto se mantuvo a 50 °C con un tiempo de residencia medio de 30 minutos. La suspensión de catalizador del primer recipiente de precontacto se transfirió continuamente a un segundo recipiente de precontacto bajo agitación, que se operó con un tiempo de residencia medio de 30 minutos y también se mantuvo a 50 °C. A continuación, se transfirió la suspensión de catalizador continuamente al reactor de lecho fluidizado (FBR, por sus siglas en inglés) (1) mediante la línea (10).

En el primer reactor se polimerizó el etileno utilizando H₂ como regulador de peso molecular y en la presencia de propano como diluyente inerte. Se alimentaron 42 kg/h de etileno y 100 g/h de hidrógeno en el primer reactor mediante la línea 9. No se alimentó comonomero al primer reactor.

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

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

El segundo reactor se operó bajo condiciones de polimerización de aproximadamente 80 °C y una presión de 2,5 MPa. El elevador presentaba un diámetro interno de 200 mm y una longitud de 19 m. El bajante presentaba una longitud total de 18 m, una parte superior de 5 m con un diámetro interno de 300 mm y una parte inferior de 13 m con un diámetro interno de 150 mm. Con el fin de ensanchar la distribución de pesos moleculares del polímero de etileno final, se operó el segundo reactor mediante establecimiento de diferentes condiciones de monómeros y concentración de hidrógeno dentro del elevador 32 y el bajante 33. Lo anterior se llevó a cabo mediante alimentación por la línea 52 de 330 kg/h de una corriente líquida (barrera líquida) en la parte superior del bajante 33. Dicha corriente líquida presentaba una composición diferente de la de la mezcla gaseosa presente en el elevador. Dichas concentraciones diferentes de monómeros e hidrógeno dentro del elevador, el bajante del segundo reactor y la composición de la barrera líquida se indican en la Tabla 1. La corriente líquida de la línea 52 procede del fondo de la columna de

destilación 62, en la que se separó una parte de la corriente reciclada en una fracción líquida y una fracción gaseosa. Tal como se muestra en la figura, se situó una bomba corriente abajo de la columna de destilación 62. Los monómeros en el bajante se alimentaron en 3 posiciones (línea 46). En el punto de dosis 1, situado inmediatamente bajo la barrera, se introdujeron 12 kg/h de etileno y 1,15 kg/h de 1-hexeno. En el punto de dosis 2, situado 2,3 metros bajo el punto de dosis 1, se introdujeron 3 kg/h de etileno. En el punto de dosis 3, situado 4 metros bajo el punto de dosis 2, se introdujeron 3 kg/h de etileno. En cada uno de los 3 puntos de dosis, se alimentó adicionalmente un líquido obtenido de la corriente 52 en una proporción con el etileno de 1:1. Se alimentaron 5 kg/h de propano, 22,3 kg/h de etileno y 30 g/h de hidrógeno por la línea 45 al sistema de reciclado.

El polímero final se descargó discontinuamente por la línea 54.

El procedimiento de polimerización en el segundo reactor produjo fracciones de polietileno de alto peso molecular. En la Tabla 1 se especifican las propiedades del producto final. Puede observarse que el índice de fusión del producto final es bajo en comparación con la resina de etileno producida en el primer reactor, mostrando la formación de fracciones de alto peso molecular en el segundo reactor.

El primer reactor produjo aproximadamente 50 % en peso (% de división en peso) de la cantidad total de la resina de polietileno final producida tanto por el primer como el segundo reactor.

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

Ejemplo comparativo 1

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

Tabla 1

	Ej. 1	Comp. 1
Condiciones operativas en el primer reactor		
Proporción molar H ₂ /C ₂ H ₄	1,2	-
% de C ₂ H ₄	10,5	-
Densidad de A) (g/cm ³)	0,967	
MIE [2,16 kg] de A) (g/10 min)	12	
División (% en peso)	50	-
Condiciones operativas en segundo reactor		
Proporción molar H ₂ /C ₂ H ₄ en elevador	0,25	-
% de C ₂ H ₄ en elevador	12,2	-
% de C ₆ H ₁₂ en elevador	0,57	-
Proporción molar H ₂ /C ₂ H ₄ en bajante	0,010	-
% de C ₂ H ₄ en bajante	8,6	-
% de C ₆ H ₁₂ en bajante	0,84	-
Proporción molar H ₂ /C ₂ H ₄ en barrera	0,009	-
% de C ₂ H ₄ en barrera	7,8	-
% de C ₆ H ₁₂ en barrera	0,89	-
Propiedades del polímero final		
MIP [5 kg] (g/10 min)	0,29	0,30
MIF [21,6 kg] (g/10 min)	7,5	6,1
MIF/MIP	25,8	20,1
Densidad (g/cm ³)	0,9485	0,9452
Relación de hinchamiento (%)	200	202
Mw (g/mol)	408,109	358,112
Mz (g/mol)	3.028.050	3.911.139
Mw/Mn	26,3	21,1
LCBI	0,87	0,90
Contenido de comonomero IR (% en peso)	1,2	1 (C ₆ H ₁₂)
η _{0,02}	191,887	156,083
(η _{0,02} /1000)/LCBI	220	173,425

(continuación)

Propiedades del polímero final		
AZK -30 °C (kJ/m ²)	153	152
Charpy aCN, T=-30 °C (kJ/m ²)	15,8	
Ensayo Bell a 50 °C (horas)	>6000	850
FNCT* 4 MPa180 °C (horas)	250	30,4
Suma Gels/m ² >700 µm	0	0
Suma Gels/m ² total	277	1261
Índice HMW COPO		29,5
Notas: C ₂ H ₄ =etileno; C ₆ H ₁₂ =hexeno; * solución acuosa de Arkopal N100 al 2 %		

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que presenta las características siguientes:

1) densidad entre 0,940 y 0,955 g/cm³, preferentemente entre 0,940 y 0,951 g/cm³, determinada según la norma ISO 1183 a 23 °C;
 2) relación MIF/MIP de entre 12 y 30, en particular de entre 15 y 28, o de entre 17 y 27, en la que MIF es el índice de fluidez a 190 °C bajo una carga de 21,60 kg y MIP es el índice de fluidez a 190 °C bajo una carga de 5 kg, ambas relaciones determinadas según la norma ISO 1133;
 3) Mz de entre 2.000.000 y 4.500.000 g/mol, preferentemente de entre 2.500.000 y 4.200.000 g/mol, en particular de entre 2.500.000 y 3.500.000 g/mol, donde Mz es el peso molecular promedio z, medido mediante GPC;
 4) $\eta_{0,02}$ de entre 160.000 y 300.000 Pa·s, o de entre 170.000 y 300.000 Pa·s, o de entre 180.000 y 300.000 Pa·s, preferentemente de entre 160.000 y 250.000 Pa·s, o de entre 170.000 y 250.000 Pa·s, o de entre 180.000 y 250.000 Pa·s, en donde $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizalla compleja a una frecuencia angular de 0,02 rad/s, medida con cizalla oscilatoria dinámica en un reómetro rotacional de placa-placa a una temperatura de 190 °C;
 5) índice de ramificación de cadena larga (LCBI), igual o superior a 0,75, preferentemente igual o superior a 0,80, en el que LCBI es la proporción entre el radio cuadrático medio de giro R_g , medido mediante GPC-MALLS, y el radio cuadrático medio de giro de un PE lineal con el mismo peso molecular.

2. Composición de polietileno según la reivindicación 1, que consiste en, o que comprende, uno o más copolímeros de etileno.

3. Composición de polietileno según la reivindicación 1 o 2, obtenible mediante la utilización de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta.

4. Composición de polietileno según la reivindicación 3, en la que el catalizador de polimerización de Ziegler-Natta comprende el producto de reacción de:

a) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de Ti soportado sobre MgCl₂, en donde dicho componente se obtiene mediante la puesta en contacto del compuesto de titanio con MgCl₂ o un compuesto de Mg precursor, opcionalmente en la presencia de un medio inerte, obteniendo de esta manera un producto intermedio a'), sometiendo seguidamente a') a prepolimerización y contacto con un compuesto donador de electrones,
 b) un compuesto de organo-Al, y opcionalmente:
 c) un compuesto donador de electrones externo.

5. Compuesto de polietileno según la reivindicación 1, que presenta una proporción $(\eta_{0,02}/1000)/LCBI$, que es $\eta_{0,02}$ dividido por 1000 y LCBI, igual o superior a 150, en el que $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizalla compleja del fundido, en Pa·s, medida a una temperatura de 190 °C en un reómetro de placas paralelas (denominado de placa-placa) bajo modo de cizalla oscilatoria dinámica con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; LCBI es la proporción entre el radio cuadrático medio de giro medido R_g , medido mediante GPC-MALLS, y el radio cuadrático medio de giro para un PE lineal que presenta el mismo peso molecular, con un peso molecular de 1.000.000 g/mol.

6. Composición de polietileno según la reivindicación 1 o 5, que presenta un índice HMWcopo de entre 1 y 15,

en la que el índice HMWcopo se determina de acuerdo con la fórmula siguiente:

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

en la que $\eta_{0,02}$ es la viscosidad de cizalla compleja del fundido, en Pa·s, medida a una temperatura de 190 °C, en un reómetro de placas paralelas (denominado de placa-placa) en modo de cizalla oscilatoria dinámica con una frecuencia angular aplicada de 0,02 rad/s; el t_{maxDSC} es el tiempo, en minutos, requerido para alcanzar el valor máximo de flujo térmico (en mW) de cristalización (tiempo en el que se alcanza la tasa de cristalización máxima, equivalente al tiempo de semicristalización, $t_{1/2}$) a una temperatura de 124 °C bajo condiciones quiescentes, medido en modo isotérmico en un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC); LCBI es la relación entre el radio cuadrático medio de giro medido, R_g , medido mediante GPC-MALLS, y el radio cuadrático medio de giro para un PE lineal que presenta el mismo peso molecular, con un peso mol. de 1.000.000 g/mol.

7. Composición de polietileno según la reivindicación 1, que comprende:

A) 30 % a 70 % en peso, preferentemente 40 % a 60 % en peso de un homopolímero o copolímero de etileno (siendo preferente el homopolímero) con una densidad igual o superior a 0,960 g/cm³ e índice de fluidez MIE a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg, según la norma ISO 1133, de 2 g/10 min o superior, preferentemente de 5 g/10 min o superior;

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

8. Artículos fabricados que comprenden la composición de polietileno según la reivindicación 1.

9. Artículos fabricados según la reivindicación 8 en forma de artículos huecos moldeados por soplado.

10. Procedimiento para la preparación de la composición de polietileno según la reivindicación 1, en el que todas las etapas de polimerización se llevan a cabo en la presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta soportado sobre MgCl₂.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende las etapas siguientes, en cualquier orden mutuo:

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

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

en el que en por lo menos uno de dichos reactores de fase gaseosa, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba por una primera zona de polimerización bajo condiciones de fluidización o transporte rápido, abandonan dicha zona de elevación y entran en una segunda zona de polimerización por la que fluyen hacia abajo bajo la acción de la gravedad, abandonan dicha segunda zona de polimerización y son nuevamente introducidas en la primera zona de polimerización, estableciendo de esta manera una circulación de polímero entre dichas dos zonas de polimerización.

Fig. 1

