



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 115**

51 Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06836029 .6**
96 Fecha de presentación : **02.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1902079**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Proceso para estrechar la distribución de ramificación de cadena corta en polimerizaciones de etileno en dos etapas y productos.**

30 Prioridad: **13.07.2005 US 180853**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2010

73 Titular/es: **Equistar Chemicals, L.P.**
One Houston Center, 1221 McKinney Street
Houston, Texas 77010, US

72 Inventor/es: **Reinking, Mark, K.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 342 115 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para estrechar la distribución de ramificación de cadena corta en polimerizaciones de etileno en dos etapas y productos.

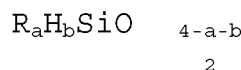
Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso mejorado en el que un homopolímero de etileno de alto índice de fusión y un copolímero de etileno de bajo índice de fusión que tiene una distribución estrechada de la ramificación de cadena corta se preparan en zonas de polimerización diferentes proporcionando resinas de polietileno que tienen características físicas mejoradas. Se introducen en el reactor de copolimerización modificadores de alcoxilano específicos para efectuar la modificación deseada de la distribución de la ramificación de cadena corta.

Descripción de la técnica anterior

Se conocen procesos en dos etapas para polimerizar etileno usando un catalizador de tipo Ziegler dispersado en un medio de hidrocarburo inerte tal como hexano o heptano. La Patente de Estados Unidos N° 4.357.448 describe un proceso de este tipo en el que el polietileno producido en una primera zona de polimerización se suministra a una segunda zona de polimerización junto con el catalizador, el disolvente y el etileno no reaccionado. Se añade más etileno y un comonómero al segundo reactor de polimerización y el producto final se recupera. Las polimerizaciones se realizan a temperaturas y presiones relativamente bajas usando catalizadores que tienen una alta actividad catalítica que comprenden un compuesto de organoaluminio y un componente catalítico sólido específico obtenido haciendo reaccionar un compuesto de titanio o vanadio que contiene halógeno con un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar un reactivo de Grignard con un hidropolisiloxano de la fórmula



donde R representa un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, o ariloxi, a es 0, 1 ó 2; b es 1, 2 ó 3; y a+b es ≤ 3 o un compuesto de silicio que contiene un grupo orgánico y un grupo hidroxilo en presencia o ausencia de un alcóxido de aluminio, alcoxi-haluro de aluminio o un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar el compuesto de aluminio con agua.

Las resinas producidas mediante estos procesos tienen una buena capacidad de procesado y extrusión que les hacen ser altamente útiles para la fabricación de películas, artículos moldeados por soplado, tuberías, etc.

La capacidad para controlar la distribución del peso molecular del producto de resina final en dichos procesos usando hidrógeno como un regulador del peso molecular y variando la proporción del polímero producido en la primera etapa al polímero producido en la segunda etapa es altamente ventajosa y proporciona versatilidad de fabricación. Sería aún más ventajoso en los procesos en dos etapas de los tipos anteriores donde se produce homopolímero de etileno en la primera etapa y se produce copolímero de etileno en la segunda etapa si la distribución de la ramificación de cadena corta del copolímero producido en la segunda etapa pudiera estrecharse. Estrechando la distribución de la ramificación de cadena corta podrían producirse resinas con características que se parecen más a las de las resinas de metaloceno.

Se han utilizado diversos compuestos de silano para la preparación de catalizadores de metal de transición. La Patente de Estados Unidos N° 6.171.993, por ejemplo, describe la reacción de diversos alcoxisilanos de hidrocarbilo con el producto de contacto de un compuesto de organomagnesio y el soporte se trató químicamente antes de ponerlo en contacto con el compuesto de metal de transición. Los catalizadores preparados de la manera anterior se combinan con co-catalizadores que contienen aluminio convencionales para la copolimerización de etileno y hexeno-1 o buteno-1 en procesos en fase gas o en fase de solución.

Se emplean también diversos compuestos de organosilicio con catalizadores de Ziegler-Natta como agentes de control de la selectividad, principalmente para la polimerización de propileno y etileno para modificar la isotacticidad. Estos procesos se analizan en detalle en la Publicación Internacional PCT N° WO 2005/005489 A1. El proceso descrito utiliza una mezcla específica, compuesta preferiblemente por tres compuestos de silano, para la polimerización de propileno o mezclas de propileno y etileno.

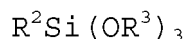
La Patente de Estados Unidos N° 6.642.326 describe el uso de modificadores de hidrosilano y polisiloxihidrosilano para potenciar la actividad de catalizadores de un solo sitio de boraarilo.

La adición de tetraalquilortosilicatos a reactores de polimerización de olefina en fase gas en lecho fluidizado se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.731.392 para controlar la estática y reducir así la acumulación de material polimérico en las paredes del reactor.

5 Sumario

La presente invención proporciona un proceso en dos etapas mejorado para la producción de resinas de polietileno que tiene distribución estrechada de la ramificación de cadena corta. En el proceso de polimerización en dos etapas se produce homopolímero de etileno en un primer reactor y se prepara copolímero de etileno que tiene distribución estrechada de la ramificación de cadena corta en un segundo reactor. Se incluyen modificadores de alcoxisilano específicos, en concreto, monoalquiltrialcoxisilanos, en la fase de copolimerización del proceso en dos etapas para estrechar la distribución de la ramificación de cadena corta de la resina de copolímero.

Más específicamente, la invención es un proceso en dos etapas mejorado en el que se produce homopolímero de etileno en un primer reactor de polimerización y se produce copolímero de etileno- α -olefina en un segundo reactor de polimerización, realizándose dichas polimerizaciones en un medio de hidrocarburo inerte usando un catalizador sólido de alta actividad que contiene un metal de transición y co-catalizador de organoaluminio, y dicho homopolímero y copolímero se combinan para obtener un producto final de resina de polietileno. La mejora comprende realizar la copolimerización en el segundo reactor de polimerización en presencia de 1 a 100 ppm, basado en el medio de hidrocarburo inerte, de monoalquiltrialcoxisilano de la fórmula



donde R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} y R^3 es un grupo alquilo C_{1-5} mientras se mantienen las condiciones del reactor y las velocidades de suministro para producir un copolímero que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ o menor, y que contienen un 90 por ciento o mayor de copolímero con ramificación de cadena corta baja, que tiene menos de 10 ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono.

En un aspecto especialmente útil de la invención, el monoalquiltrialcoxisilano es metiltrietoxisilano. El modificador de silano puede añadirse al primer reactor y transferirse al segundo reactor con el producto de homopolímero formado en el primer reactor o, como es más normalmente el caso, el modificador de silano sólo estará presente en el segundo reactor.

Las resinas de polietileno producidas mediante el proceso mejorado de la invención tendrán densidades en el intervalo de 0,930 a 0,975 g/cm³ e índices de fusión en el intervalo de 0,001 a 80 g/10 min. El componente copolimérico del producto es preferiblemente un copolímero de etileno-buteno-1, etileno-hexeno-1 o etileno-octeno-1 que tiene un índice de fusión de 0,001 a 10 g/10 min, una densidad de 0,915 a 0,940 g/cm³ y que contiene un 90 por ciento o más de material con ramificación de cadena corta baja. La cantidad de copolímero en el producto final de resina de polietileno varía del 35 al 65 por ciento en peso. Las resinas de polietileno particularmente útiles producidas por el proceso tienen densidades de 0,930 a 0,954 g/cm³ e índices de fusión de 0,01 a 2,5 g/10 min.

Descripción detallada

El presente proceso en el que se obtienen resinas de polietileno mejoradas compuestas por constituyentes de homopolímero y copolímero y que tienen una distribución estrechada de la ramificación de cadena corta es un proceso en dos etapas en el que modificadores de alcoxisilano específicos están presentes en la fase de copolimerización.

El proceso comprende producir resina de homopolímero de etileno en una primera zona de polimerización y resina de copolímero de etileno- α -olefina en una segunda zona de polimerización y combinar dichas resinas en la proporción deseada para obtener un producto final de resina de polietileno. Las polimerizaciones se realizan preferiblemente como procesos en suspensión en un medio de hidrocarburo inerte en reactores diferentes que pueden estar conectados en paralelo o en serie. Más típicamente, los reactores están conectados en serie en cuyo caso el homopolímero producido en el primer reactor se suministra al segundo reactor con el catalizador, disolvente y etileno no reaccionado, donde se añaden comonomero y etileno adicional. Dichos procesos en dos etapas se conocen y describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.357.448. Aunque las polimerizaciones en suspensión son el modo de operación preferido, las polimerizaciones en fase gas y las polimerizaciones realizadas en medios supercríticos también son posibles.

Se ha descubierto ahora, inesperadamente, que cuando se incluyen tipos específicos de modificadores de silano, en concreto monoalquiltrialcoxisilanos, en la segunda etapa de copolimerización es posible estrechar significativamente la distribución de ramificación de cadena corta (SCB) del copolímero producido en su interior. Esta capacidad de modificar la distribución de SCB proporciona a los fabricantes de resina otro medio para producir resinas que tienen propiedades dirigidas específicas usando este proceso ya de por sí muy versátil.

Como se usa en este documento, los términos primer reactor o primera zona de reacción se refieren a la etapa donde se produce el homopolímero de etileno y los términos segundo reactor o segunda zona de reacción se refieren a la etapa donde se copolimeriza el etileno con uno o más comonomeros de α -olefina. Esta terminología se aplica incluso

ES 2 342 115 T3

cuando los reactores están conectados en modo paralelo. Los especialistas en la técnica entenderán que mientras que el producto formado en el primer reactor sea predominantemente el homopolímero, pueden formarse también pequeñas cantidades de copolímero en el primer reactor en ciertas condiciones de operación. Esto puede ocurrir, por ejemplo, en operaciones comerciales donde se emplean gases reciclados que pueden contener pequeñas cantidades de comonómero y se suministran al primer reactor.

Las polimerizaciones se realizan en un medio de hidrocarburo inerte usando catalizadores de tipo Ziegler convencionales. Típicamente, se usa el mismo catalizador para ambas polimerizaciones; sin embargo, esto no es necesario particularmente cuando las polimerizaciones se realizan en paralelo. Cuando se realizan en serie, puede ser deseable añadir catalizador adicional al segundo reactor y este catalizador puede ser igual o diferente que el catalizador empleado en el primer reactor.

Los hidrocarburos inertes que pueden usarse para el proceso incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, isohexano, heptano, isobutano y mezclas de los mismos. Los catalizadores se introducen típicamente en los reactores dispersados en el mismo hidrocarburo usado como medio de polimerización.

Las polimerizaciones en el primer y segundo reactores se realizan a presiones de hasta 2,07 MPa (300 psi) y temperaturas de hasta 100°C. Las temperaturas de polimerización se mantienen más típicamente a de 60°C a 95°C y, más preferiblemente, entre 65°C y 85°C. Las presiones más generalmente están entre 0,56 MPa (80 psi) y 1,38 MPa (200 psi) y, más preferiblemente, de 0,56 MPa (80 psi) a 1,10 MPa (160 psi) cuando se usa hexano(s) como el medio de polimerización. Puede incluirse hidrógeno en cualquiera o ambos reactores para regular el peso molecular.

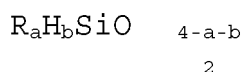
Las propiedades del producto final de resina de polietileno variarán dependiendo de las propiedades de los productos de homopolímero y copolímero individuales producidos en los reactores respectivos y la proporción de homopolímero y componentes de resina de copolímero. La resina de polietileno final, sin embargo, generalmente tendrá una densidad de 0,925 g/cm³ o mayor y un índice de fusión (IF) menor de 100 g/10 min. Las densidades de las resinas de polietileno producidas por el proceso están preferiblemente en el intervalo de 0,930 a 0,975 g/cm³ y los IF están preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 80 g/10 min. Los productos de resina de polietileno especialmente útiles para aplicaciones de película, moldeo por soplado y extrusión tienen densidades de 0,930 a 0,954 g/cm³ e IF de 0,01 a 2,5 g/10 min. Las densidades e IF mencionados en este documento se determinan de acuerdo con ASTM D 1505 y ASTM D 1238-01, condición 190/2.16, respectivamente. El copolímero típicamente constituirá del 35 al 65% p. y, más preferiblemente, del 45 al 55% p. del producto final de resina de polietileno.

En la práctica habitual del proceso, a mayor densidad, se produce un polímero de mayor IF, predominantemente homopolímero de etileno, en el primer reactor y a menor densidad, se produce copolímero de etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1 o etileno/octeno-1 de menor IF en el segundo reactor. Para conseguir esto, se emplean proporciones molares de hidrógeno a etileno de 1 a 10 en el primer reactor mientras que se emplean proporciones molares de hidrógeno a etileno de 0,01 a 1 en el segundo reactor. Cuando se trabaja en modo en serie, puede ser necesario purgar el hidrógeno antes de transferir el homopolímero para conseguir la proporción hidrógeno:etileno deseada en el segundo reactor. Esto puede conseguirse fácilmente mediante un tanque de evaporación instantánea instalado entre los dos reactores.

El IF y la densidad del polímero producido en el primer reactor estarán en el intervalo de 1 a 1000 g/10 min y de 0,955 a 0,975 g/cm³, respectivamente, mientras que el IF y la densidad del copolímero producido en el segundo reactor estarán en el intervalo de 0,001 a 10 g/10 min y de 0,915 a 0,940 g/cm³, respectivamente. En una realización particularmente ventajosa de la invención el copolímero producido en el segundo reactor tendrá una densidad de 0,925 a 0,938 g/cm³ y un IF de 0,01 a 5 g/10 min.

Los sistemas catalíticos de alta actividad empleados para las polimerizaciones comprenden un catalizador sólido que contiene un componente de metal de transición y un componente de co-catalizador de organoaluminio.

El componente de catalizador sólido que contiene un metal de transición se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de titanio o vanadio que contiene halógeno con un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar un reactivo de Grignard con un hidropolisiloxano que tiene la fórmula

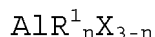


2

en la que R representa un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, o ariloxi como un grupo orgánico monovalente; a es 0, 1 ó 2; b es 1, 2 ó 3; y a+b ≤ 3) o un compuesto de silicio que contiene un grupo orgánico y un grupo hidroxilo en presencia o ausencia de un alcóxido de aluminio, un haluro de alcoxi-haluro de aluminio o un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar el compuesto de aluminio con agua.

ES 2 342 115 T3

Los co-catalizadores de organoaluminio corresponden a la fórmula general



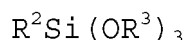
en la que R^1 es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_8$; X es un halógeno o un grupo alcoxi; y n es 1, 2 ó 3. Los compuestos de organoaluminio útiles del tipo anterior incluyen trietilaluminio, tributilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, hidruro de dietilaluminio y etóxido de dietilaluminio.

Los sistemas catalíticos de alta actividad de los tipos anteriores útiles para el proceso mejorado de la invención se conocen y se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos N° 4.357.448.

Una característica esencial del presente proceso mejorado que hace posible producir copolímeros que tienen una distribución estrechada de SCB es la utilización de modificadores de alcoxisilano específicos en el segundo reactor. Se ha observado inesperadamente que, cuando se producen copolímeros que tienen densidades de $0,940 \text{ g/cm}^3$ o menores en el segundo reactor, incluyendo un monoalquiltrialcoxisilano en el reactor de copolimerización con el monómero de etileno, comonómero, catalizador, co-catalizador, hidrocarburo inerte y, opcionalmente, homopolímero de etileno y/o hidrógeno, es posible estrechar significativamente la distribución de SCB del copolímero. Más específicamente, utilizando los modificadores de monoalquiltrialcoxisilano en la segunda etapa del proceso es posible producir copolímeros en los que el porcentaje en peso del material de SCB baja es del 90 por ciento o mayor.

La distribución de SCB estrechada típicamente da como resultado propiedades de la resina mejoradas, tales como impacto mejorado y/o resistencia a grietas de tensión medioambiental mejorada. El compuesto de monoalquiltrialcoxisilano se diluye preferiblemente en un hidrocarburo y se añade al segundo reactor; sin embargo, en la operación en serie puede añadirse al primer reactor y transferirse al segundo reactor con el homopolímero, el etileno no reaccionado, el catalizador y el hidrocarburo inerte. La adición del modificador de silano al primer reactor tiene poco o ningún efecto sobre el homopolímero.

Los compuestos de monoalquiltrialcoxisilano adecuados para su uso en el proceso mejorado de la invención corresponden a la fórmula general



donde R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} y R^3 es un grupo alquilo C_{1-5} . El metiltrietoxisilano (MTEOS) es particularmente ventajoso. La cantidad de modificador de silano presente en el segundo reactor puede variar de 1 a 100 ppm, basado en el hidrocarburo inerte y, más preferiblemente, estará en el intervalo de 10 a 50 ppm.

La ramificación de cadena corta se determina usando una técnica de fraccionamiento de elución con elevación de temperatura (TREF) como se describe por Yau y Gillespie en su artículo titulado "New Approaches Using MW-Sensitive Detectors in GPC-TREF for Polyolefin Characterization" (Polymer 42 (2001) 8947-8958). El procedimiento utiliza un proceso de cristalización y redisolución para separar polímeros que tienen diferentes contenidos de SCB. Más específicamente, el polímero se disuelve en un disolvente adecuado y se inyecta en una columna de relleno que se refrigera lentamente. Durante la refrigeración, precipitan las fracciones de polímero que tienen diferente niveles de SCB y recubren las partículas de relleno en las capas, precipitando en último lugar la fracción más ramificada, para formar la capa más externa en la columna. La columna se somete después a un calentamiento y elución controlados en los que, a medida que aumenta la temperatura con el tiempo, las moléculas más ramificadas eluyen en primer lugar seguidas de las moléculas que tienen menores niveles de SCB. Utilizando un medio de detección adecuado, típicamente un detector de infrarrojo, la concentración de polímero en el intervalo de temperatura de elución puede representarse gráficamente proporcionando una curva de distribución de SCB, es decir, una curva de TREF.

La anchura de la curva de TREF proporciona una indicación de la distribución de SCB. A la misma densidad de polímero, una curva de TREF más estrecha indica una distribución de SCB más estrecha, es decir, las cadenas de polímero tienen cantidades de ramificación de cadena corta más similares.

La capacidad de estrechar la distribución de SCB del copolímero producido en el segundo reactor, y por consiguiente, la distribución de SCB del producto de resina global, se demuestra mediante los siguientes ejemplos en los que etileno y buteno-1 se copolimerizaron de acuerdo con el proceso de la invención y se determina la distribución de SCB del copolímero resultante. Los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención con más detalle; sin embargo, los especialistas en la técnica reconocerán variaciones que están dentro del espíritu de la invención y del alcance de las reivindicaciones.

El catalizador empleado para todas las copolimerizaciones presentadas en los ejemplos era un catalizador sólido que contenía un metal de transición (Ti) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1(a) y (b) de Patente de Estados Unidos N° 4.357.448.

ES 2 342 115 T3

Para demostrar el estrechamiento inesperado y significativo de la distribución de SCB para copolímeros preparados en la segunda fase del proceso en dos etapas de acuerdo con la invención, se copolimerizaron etileno y buteno-1 utilizando el catalizador de Ti de alta actividad identificado anteriormente en presencia del modificador MTEOS. Para la copolimerización, se preparó una suspensión de catalizador (0,00015 moles de Ti por litro de hexano) y se suministró continuamente al reactor a una velocidad de 9,1 kg (20 libras) por hora (kph (pph)) mientras que también se suministraba etileno (11,8 kph (26 pph)), buteno-1 (1,6 kph (3,52 pph)), hexano (53,7 kph (118,5 pph)), y 0,91 litros (0,24 galones) por hora (lph (gph)) de una solución de hexano que contenía un 1% p. de co-catalizador de trietilaluminio. Una solución de hexano que contenía 800 ppm de MTEOS se suministró a una velocidad tal como para mantener 12 ppm de MTEOS en el reactor basado en el peso total de hexano. También se suministró hidrógeno al reactor de manera que se mantuvo una proporción molar de hidrógeno a etileno de aproximadamente 0,29 en el espacio de vapor. La presión y temperatura del reactor se mantuvieron a aproximadamente 0,57 MPa (82 psig) y 74°C, respectivamente. Las condiciones anteriores se seleccionaron para producir un copolímero que tiene un IF de aproximadamente 0,1 g/10 min y una densidad menor de 0,940 g/cm³.

El copolímero de etileno-buteno-1 recuperado tenía un IF de 0,11 g/10 min, una densidad de 0,933 g/cm³ y una distribución de SCB significativamente estrechada comparado con el copolímero producido idénticamente sin la adición del modificador de MTEOS. La distribución de SCB estrechada se verificó comparando el porcentaje en peso del copolímero eluido en las tres zonas de temperatura diferente de la curva de TREF. Estas tres zonas de temperatura (por debajo de 40°C; de 40°C a 85°C; y de 85°C a 110°C) corresponden respectivamente al intervalo de temperaturas en el que se eluye el copolímero de SCB alta, el copolímero de SCB media y el copolímero de SCB baja. Para el propósito de esta invención un copolímero de SCB alta se define como moléculas de copolímero que tienen más de 50 ramificaciones por 1000 átomos de carbono totales; un copolímero de SCB media se define como moléculas de copolímero que tienen de 10 a 50 ramificaciones por 1000 átomos de carbono de totales; y un copolímero de SCB baja se define como moléculas de copolímero que tienen menos de 10 ramificaciones por 1000 átomos de carbono de totales.

El copolímero de etileno-buteno-1 preparado de acuerdo con la invención usando el modificador MTEOS no contenía copolímero de SCB alta y sólo un 4% de copolímero de SCB media. El noventa y seis (96)% del copolímero era material de SCB baja. Por otro lado, el copolímero preparado sin la adición de MTEOS al reactor sólo contenía un 82% de material de SCB baja. El 18% restante era material de SCB media. Los datos anteriores demuestran claramente el estrechamiento significativo de la distribución de SCB conseguido con el proceso mejorado de la invención.

Para demostrar la naturaleza inesperada de estos resultados, la copolimerización se repitió usando otro compuesto de alcoxisilano ampliamente usado - uno que no es un monoalquiltrialcoxisilano. El compuesto de silano usado para este ejemplo comparativo fue ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDS). La copolimerización se realizó usando las mismas condiciones y velocidades de suministro. El copolímero de etileno-buteno-1 producido usando el modificador CHMDS tenía una distribución de SCB significativamente más ancha. Aunque el copolímero comparativo no contenía copolímero de SCB alta, el copolímero de SCB media comprendía el 12% del producto y la cantidad del material de SCB baja era solo del 88%.

La capacidad de estrechar la distribución de SCB del copolímero producido en la segunda etapa del reactor es aún más inesperada considerando que MTEOS y otros silanos usados habitualmente producen todos resultados similares cuando producen copolímeros de mayor densidad. Para demostrar esto, se realizaron copolimerizaciones de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente excepto que el objetivo eran copolímeros que tenían IF mayores de 1 g/10 min y densidades por encima de 0,942 g/cm³. Los compuestos de silano usados incluían MTEOS, CHMDS, dimetil dimetoxisilano (DMDS) y disecbutil dimetoxisilano (DSBS). Las velocidades de suministro y condiciones usadas fueron las siguientes:

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 342 115 T3

		MTEOS	CHMDS	DMDS	DSBS
	Presión (MPa (psig))	0,84	0,74	0,72	0,63
5		(122)	(107)	(105)	(91,6)
	Catalizador (kph (pph))	12,7	10,4	13,9	7,9
10		(28,03)	(22,87)	(30,74)	(17,35)
	Etileno (kph (pph))	13,2	13,6	13,6	12,5
		(29,1)	(30,0)	(30,0)	(27,6)
15	Butano-1 (kph (pph))	1,67	1,73	1,36	1,41
		(3,69)	(3,81)	(3,00)	(3,10)
20	Hexano (kph (pph))	77,3	81,0	77,4	83,4
		(170,5)	(178,6)	(170,7)	(183,8)
	Co-catalizador (lph (gph))	1,21	1,14	1,25	1,14
25		(0,32)	(0,30)	(0,33)	(0,30)
	Modificador de silano	0,213	0,259	0,236	0,245
	(kph (pph))	(0,47)	(0,57)	(0,52)	(0,54)
30	Proporción molar	0,69	0,62	0,77	0,61
	hidrógeno : etileno				

35 Los IF de todos los copolímeros producidos fueron de aproximadamente 2 g/10 min y las densidades fueron todas de aproximadamente 0,943 g/cm³.

40 No se produjo copolímero de SCB alta usando cualquiera de los compuestos de silano. Los porcentajes en peso de copolímero de SCB baja y media producidos usando cada uno de los silanos fueron los siguientes:

	MTEOS	-	9% media/91% baja
45	CHMDS	-	9% media/91% baja
	DMDS	-	10% media/90% baja
	DSBS	-	10% media/90% baja

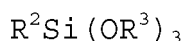
50 Resulta evidente a partir de los datos anterior que cuando se pretende obtener copolímeros de mayor densidad/mayor IF en el reactor de copolimerización, todos los silanos ensayados dan distribuciones de SCB similares y ninguno de los silanos, incluso MTEOS, proporcionó la estrecha distribución de SCB conseguida cuando se producía el copolímero de menor densidad de acuerdo con el proceso de la invención.

55 Se consigue un estrechamiento de la distribución de SCB similar cuando el homopolímero de PE está presente en el reactor de copolimerización como sería el caso en una operación continua en dos etapas en la que los reactores están conectados en serie y en la que el homopolímero se produce en un primer reactor y se suministra a un segundo reactor donde se produce el copolímero. Para imitar este tipo de operación, tal como la que se practicaría típicamente en una base comercial, un homopolímero de polietileno en polvo que tiene un IF de aproximadamente 200 g/10 min y una densidad de aproximadamente 0,971 g/cm³ se suministra continuamente al reactor de copolimerización a una velocidad de aproximadamente 13,6 kph (30 pph) junto con el catalizador, co-catalizador, hexano, etileno, buteno-1, MTEOS e hidrógeno a las velocidades especificadas en el primer ejemplo. Se consigue básicamente el mismo nivel de estrechamiento de la distribución de SCB en este modo de operación.

65

REIVINDICACIONES

1. En un proceso en dos etapas en el que el homopolímero de etileno se produce en un primer reactor de polimerización y el copolímero de etileno- α -olefina se produce en un segundo reactor de polimerización, dichas polimerizaciones realizadas en un medio de hidrocarburo inerte usando un catalizador sólido que contiene un metal de transición de alta actividad y un co-catalizador de organoaluminio, y dicho homopolímero y copolímero se combinan para obtener un producto de resina de polietileno final, para estrechar la distribución de la ramificación de cadena corta del copolímero de etileno- α -olefina, la mejora que comprende realizar la copolimerización en el segundo reactor de polimerización en presencia de 1 a 100 ppm, basado en el medio de hidrocarburo inerte, de un monoalquiltrialcoxisilano de fórmula



donde R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} y R^3 es un grupo alquilo C_{1-5} mientras se mantienen las condiciones del reactor y velocidades de suministro para producir un copolímero que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ o menor y que contiene un 90 por ciento o más de copolímero con ramificación de cadena corta baja que tiene menos de 10 ramificaciones por 1000 átomos de carbono.

2. El proceso de la reivindicación 1 en el que las condiciones del reactor y las velocidades de suministro en el segundo reactor de polimerización se mantienen para producir un copolímero que tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/cm³ y un índice de fusión de 0,001 a 10 g/10 min.

3. El proceso de la reivindicación 2 en el que el comonómero de α -olefina copolimerizado con etileno en el segundo reactor de polimerización es buteno-1, hexeno-1 u octeno-1.

4. El proceso de la reivindicación 2 en el que el monoalquiltrialcoxisilano es metiltriethoxisilano.

5. El proceso de la reivindicación 4 en el que el monoalquiltrialcoxisilano está presente en una cantidad de 10 a 50 ppm basado en el hidrocarburo inerte.

6. El proceso de la reivindicación 5 en el que el hidrocarburo inerte es hexano.

7. El proceso de la reivindicación 2 en el que el primer y el segundo reactores de polimerización están conectados en serie y el monoalquiltrialcoxisilano se añade al primer reactor de polimerización y se transfiere al segundo reactor de polimerización produciéndose homopolímero de etileno en dicho primer reactor de polimerización.

8. El proceso de la reivindicación 2 en el que el monoalquiltrialcoxisilano se añade directamente al segundo reactor de polimerización.