



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 008**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 4/626** (2006.01)  
**C08F 4/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04751994 .7**  
96 Fecha de presentación : **12.05.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1631600**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Poliolefinas con altos niveles de ramificación de cadena larga.**

30 Prioridad: **09.06.2003 US 457769**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

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

72 Inventor/es: **Lynch, Michael, W. y**  
**Shankernarayanan, Manivakkam, J.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 317 008 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**

Poliiolefinas con altos niveles de ramificación de cadena larga.

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos de preparación de resinas de poliolefina que tienen densidades mayores de 0,92 g/cm<sup>3</sup> y altos niveles de ramificación de cadena larga.

**Técnica anterior**

Las poliolefinas, y en particular el polietileno, son resinas termoplásticas importantes usadas en múltiples aplicaciones. El polietileno es quizá el termoplástico mejor conocido y más ampliamente usado en el mundo. Una molécula de polietileno consiste en una cadena larga de grupos -CH<sub>2</sub>- . Hay diversos tipos diferentes de polietileno, cada uno de los cuales tiene diferentes propiedades: polietileno de baja densidad ("LDPE"), polietileno de baja densidad lineal ("LLDPE"), polietileno de densidad media ("MDPE") y polietileno de alta densidad ("HDPE"). Los diversos tipos de polietileno difieren característicamente en densidad. LDPE tiene una densidad relativamente baja de aproximadamente 0,91 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>; LLDPE tiene una densidad relativamente baja: 0,91 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>; MDPE tiene una densidad de aproximadamente 0,926 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>; y HDPE tiene una densidad de aproximadamente 0,941 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Ambos HDPE y LLDPE tienden a tener mejores propiedades mecánicas que LDPE. Sin embargo, HDPE tiende a desgarrarse más fácilmente que LDPE.

LDPE se caracteriza por tener una estructura ramificada que contiene ramificaciones de cadena larga. Esta estructura ramificada da al LDPE propiedades muy útiles que incluyen por ejemplo transparencia, baja densidad y flexibilidad. Una segunda ventaja importante de la ramificación de cadena larga es que dicha ramificación mejora la resistencia de fusión y facilita el procesado. Además LDPE es útil en los procesos de extrusión y moldeo rotacionales. LDPE encuentra aplicación en la formación de bolsas de plástico, botellas, y aplicaciones eléctricas. Sin embargo, las resinas de LDPE típicamente se preparan mediante un proceso caro a alta presión (1,41 kg/cm<sup>2</sup>-2.109 kg/cm<sup>2</sup> (20 a 30.000 psig)).

El polietileno de baja densidad lineal ("LLDPE") es otro tipo de polietileno que difiere del LDPE en diversas características. El tipo habitual de LLDPE normalmente no contiene cantidades significativas de ramificaciones de cadena larga; en lugar de ello, el LLDPE normalmente solo tiene ramificaciones de cadena corta. La ramificación de cadena corta ("SCB") se define como una cadena corta que sale de la estructura polimérica principal que tiene una longitud de dos carbonos menos que la longitud del comonomero. La ramificación de cadena larga ("LCB") se refiere a cadenas mucho más largas que salen de la estructura polimérica que comprenden un número significativo de unidades monoméricas. Además, una diferencia significativa entre LLDPE y HDPE es que las menores cantidades de ramificaciones de cadena corta en HDPE dan como resultado un material de mayor densidad. La diferente linealidad de LLDPE resulta de los diferentes procesos de fabricación de LLDPE y LDPE. LLDPE se produce típicamente a temperaturas y presión mucho más bajas por co-polimerización del etileno con buteno, hexeno u octeno. El proceso de co-polimerización produce un polímero que tiene una distribución del peso molecular más estrecha que LDPE y propiedades reológicas significativamente diferentes. La distribución del peso molecular en LLDPE tiene un efecto significativo sobre dichas propiedades tales como resistencia química, permeabilidad, resistencia a tracción, tenacidad y resistencia a grietas por tensión ambiental. La densidad de LLDPE se determina por la concentración de comonomero en la cadena de polietileno. A mayor concentración de co-monómero menor densidad de la resina.

Aunque se conocen muchas variaciones de poliolefinas y en particular de polietileno, actualmente hay pocas si hubiera alguna poliolefina que consiga densidades incluso moderadamente altas (es decir, mayores de aproximadamente 0,92) con altos valores de índice de ramificación de cadena larga (1 a 6).

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un método de formación de una resina de poliolefina con una densidad relativamente alta y un índice de ramificación de cadena larga ("LCB") mayor de aproximadamente 1. El método de la invención comprende formar una mezcla de reacción a una temperatura suficiente para permitir la formación de la resina de poliolefina combinando hidrógeno molecular, una primera olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, una segunda olefina opcional que es diferente a la primera olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, un diluyente; y un sistema catalítico que forma ramificaciones de cadena larga sobre una estructura polimérica e iniciando la polimerización de la mezcla de reacción. La resina de poliolefina resultante tiene una densidad mayor de aproximadamente 0,92, un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 y un índice de ramificación de cadena larga mayor de aproximadamente 1. El sistema catalítico preferido se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.534.472.

**65 Descripción detallada de la realización o realizaciones preferidas**

Se hará referencia ahora en detalle a las composiciones actualmente preferidas o realizaciones y métodos de la invención, que constituyen los mejores modos de realizar la invención actualmente conocidos por los inventores.

Las resinas de poliolefina producidas por el método de la presente invención ventajosamente tienen altos valores de índice de ramificación de cadena larga ("LCBI"). La derivación del índice de ramificación de cadena larga se analiza en el artículo *Long-Chain-Branching Index for Essentially Linear Polyethylenes*, R.N. Shroff and Mavridis, Marcomolecules, vol. 32, n° 25, p. 8454-8464, (1999). El índice de ramificación de cadena larga está relacionado con la potenciación de la viscosidad a partir de ramificación de cadena larga. Esto es independiente del peso molecular y de la distribución del peso molecular. El índice de ramificación de cadena larga se da mediante:

$$\text{LCBI} = (\eta_0^{0.179} / (4,8[\eta])) - 1$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad de cizalla a 190°C y  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca en triclorobenceno a 135°C.

La primera olefina y la segunda olefina se seleccionan cada una entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos con la condición de que la primera olefina y la segunda olefina sean diferentes. Preferiblemente, la primera olefina es etileno. Típicamente, la proporción molar de la primera olefina a la segunda olefina es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1.000 en la mezcla de reacción. Además, la primera olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,2% en moles a aproximadamente el 20% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1% en moles a aproximadamente el 30% en moles de la mezcla de reacción. Adicionalmente, la polimerización puede incluir hidrógeno molecular en una cantidad de aproximadamente el 0,00005% en moles a aproximadamente el 5% en moles de la mezcla de reacción. En una primera variación de esta realización, la primera olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 15% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,5% en moles a aproximadamente el 5% en moles de la mezcla de reacción. En esta primera variación la primera olefina es etileno, la segunda olefina se selecciona entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos y la resina de poliolefina es un HDPE. En una segunda variación de esta realización, la primera olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 15% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 30% en moles de la mezcla de reacción. En esta segunda variación, la primera olefina es etileno, la segunda olefina se selecciona entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos y la resina de poliolefina es un LLDPE.

De acuerdo con la presente invención, el método de formación una resina de poliolefina comprende:

a) formar una mezcla de reacción a una temperatura suficiente para permitir la formación de la resina de poliolefina combinando hidrógeno molecular, una primera olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_8$ , una segunda olefina opcional seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_8$ , un diluyente; y un sistema catalítico; y

b) iniciar la polimerización de la mezcla de reacción;

en el que la primera olefina es diferente de la segunda olefina y la resina de poliolefina tiene una densidad mayor de aproximadamente el 0,92, un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20, y un índice de ramificación de cadena larga mayor de aproximadamente 1. Típicamente, la temperatura de reacción será de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C. El método de esta realización se realiza preferiblemente a una presión menor de aproximadamente 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1.000 psig). El sistema catalítico preferido no contiene cromo. La expresión "que no contiene cromo" en este contexto significa que el cromo está presente como máximo en forma de impurezas o en una cantidad traza. Además, el sistema catalítico preferido es un sistema catalítico que contiene vanadio. Los sistemas catalíticos más preferidos son los descritos en la patente de Estados Unidos N° 5.534.472, cuya descripción completa se incorpora a este documento como referencia. Aunque sin limitar la presente invención a un mecanismo particular, se cree que los polímeros preparados por el método de la invención tienen ramificación de cadena larga por la activación de enlaces C-H en la estructura polimérica a través de un reacción de metátesis de enlace  $\sigma$  seguida de la inserción de un etileno o una  $\alpha$ -olefina. El sistema catalítico más preferido comprende:

(A) un componente catalítico soportado preparado mediante las etapas de

- (i) precalentar sílice a una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 800°C;
- (ii) poner en contacto dicha sílice precalentada con un agente de contacto seleccionado entre el grupo que consiste en (1) un compuesto o complejo que incluye al menos un enlace covalente de carbono a magnesio, (2) un compuesto que incluye al menos un enlace covalente de carbono a un metal del grupo III de la tabla periódica de los elementos y (3) tanto un compuesto o complejo que incluye al menos un enlace covalente de carbono a magnesio y un compuesto que incluye al menos un enlace covalente de carbono a metal del grupo III;

(iii) poner en contacto dicho producto de la etapa (ii) con cualquiera de los agentes de contacto (1) y (2) que no contacte con dicha sílice precalentada en la etapa (b), con la condición de que esta etapa se omita si dicho agente de contacto (3) se emplea en la etapa (b);

5 (iv) poner en contacto dicho producto de la etapa (ii) o (iii) con un compuesto de vanadio que incluye al menos un átomo de halógeno; y

(v) poner en contacto dicho producto de la etapa (iv) con un alcohol;

10 (B) un cocatalizador de compuesto de organoaluminio; y

(C) un compuesto promotor que contiene halógeno que tiene la fórmula estructural  $C_t H_s X^{2t+2-s}$  donde  $X^2$  es igual o diferente y es flúor, cloro o bromo; t es un número entero de 1 a 3 y s es 0 o un número entero de 1 a 7.

15 La primera olefina es diferente de la segunda olefina. Además, la cantidad de la segunda olefina es bastante importante para determinar las propiedades de la resina de poliolefina formada por el método de la invención. La resina de poliolefina resultante tiene una densidad mayor de aproximadamente 0,92, un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 y un índice de ramificación de cadena larga mayor de aproximadamente 1. En una variación de esta realización, el índice de fusión es de aproximadamente 0,1 a 10. En otra variación de esta realización, el índice de ramificación de cadena es de aproximadamente 1 a 6. En otra variación más de esta realización, el índice de ramificación de cadena es de aproximadamente 2 a 3.

25 Puede usarse un número de diferentes  $\alpha$ -olefinas en la realización práctica de la invención. Por ejemplo, la primera olefina y la segunda olefina se seleccionan cada una entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la primera olefina es etileno y la segunda olefina es 1-buteno, 1-hexeno, o mezclas de los mismos. La proporción molar de la primera olefina a la segunda olefina es preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1.000. Además, la primera olefina está presente en una cantidad del 0,2% en moles a aproximadamente el 20% en moles de la reacción de mezcla. 30 Además, la primera olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,2% en moles a aproximadamente el 20% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1% en moles a aproximadamente el 30% en moles de la mezcla de reacción.

35 En una primera variación de esta realización de la presente invención cuando se usa el sistema catalítico más preferido que contiene vanadio, la primera olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 15% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,5% en moles a aproximadamente el 5% en moles de la mezcla de reacción. En esta variación, cuando la primera olefina es etileno, la poliolefina formada por el método de la invención será un HDPE. En otra variación de esta realización cuando se usa el sistema catalítico más preferido que contiene vanadio, la primera olefina 40 está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 15% en moles de la mezcla de reacción y la segunda olefina está presente en una cantidad de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 30% en moles de la mezcla de reacción. En esta variación, cuando la primera olefina es etileno, la resina de poliolefina formada por el método de la invención es un LLDPE.

45 La mezcla de reacción usada en el método de la invención incluye también hidrógeno molecular preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,00005 a aproximadamente el 5% en moles. La cantidad de hidrógeno afectará más significativamente al peso molecular de las resinas de poliolefina formadas por la invención. Por ejemplo, bajos porcentajes molares de hidrógeno de aproximadamente el 0,00005 al 0,5% en moles tenderán a formar polímeros de alto peso molecular. Más preferiblemente, aproximadamente el 0,01% en moles de hidrógeno de la mezcla de reacción 50 se usa para producir resinas de alto peso molecular. Cuando se desea una resina de bajo peso molecular, el hidrógeno está presente de aproximadamente el 0,5% en moles a aproximadamente el 5% en moles. Más preferiblemente, el hidrógeno estará presente en una cantidad de aproximadamente el 1% en moles a aproximadamente el 3% en moles si se desea una resina de bajo peso molecular.

55 El sistema catalítico que contiene vanadio de la presente invención incluye un cocatalizador de compuesto de organoaluminio. Los sistemas catalíticos que contienen vanadio incluyen también un promotor que mejora la actividad del catalizador mientras que posiblemente también modifica la distribución del peso molecular. Finalmente, los sistemas catalíticos que contienen vanadio opcionalmente incluyen un modificador que tiene la fórmula I:



65 donde cada uno  $R^1$  y  $R^2$  independientemente es alquilo y x es de 1 a 3. El modificador es útil para ajustar la distribución del peso molecular y la ramificación de cadena larga de las resinas de poliolefina de la presente invención. El modificador se añade en cualquier punto durante la formación de la resina de poliolefina. Los modificadores adecuados incluyen por ejemplo (i-propil) $_2Si(OMe)_2$ ; (i-butil) $_2Si(OMe)_2$ ,  $Me_2Si(OMe)_2$ , (i-butil) $Si(OMe)_3$ , (ciclohexil)(Me) $Si(OMe)_2$ , y similares.

El método por el que se inicia la polimerización que ocurre en el método de la invención merece algún análisis. La polimerización puede realizarse en un sistema de reactor continuo o semi continuo. Típicamente, la mezcla de reacción se forma cargando un recipiente de reacción con el diluyente, hidrógeno molecular y opcionalmente una o ambas de la primera olefina y la segunda olefina. El orden exacto con el que se añaden estos componentes no es muy crítico. La polimerización puede iniciarse introduciendo el sistema catalítico en el recipiente de reacción seguido de la adición de la primera olefina y la segunda olefina si aún no se ha añadido. En una variación de esta iniciación de polimerización, el cocatalizador de compuesto de organoaluminio, el modificador, y el promotor que contiene halógeno se añaden también a la mezcla de reacción antes del inicio por el componente de catalizador soportado.

En otra realización más de la invención, se proporciona un método de formación de una resina de poliolefina. Además, el método de esta realización puede separarse en dos partes discretas haciéndolo adecuado para realizar en un sistema de reactor en cascada que tiene al menos dos zonas o cámaras de reacción. Un sistema de dos reactores típicamente tendrá un conducto que conecta el reactor de manera que los contenidos de un reactor puedan transferirse al segundo reactor. Se eligen las temperaturas y concentraciones específicas de olefinas y  $H_2$  usadas en cada reactor para producir el peso molecular, densidad e índice de ramificación de cadena larga deseados de los polímeros. La primera parte de este método que puede realizarse en una primera zona o reactor comprende formar una mezcla de reacción a una temperatura suficiente para permitir la formación de la resina de poliolefina combinando hidrógeno molecular, una primera olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_8$ , un diluyente opcional, una segunda olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_8$ , un diluyente opcional y un sistema catalítico que forma ramificaciones de cadena larga en una estructura polimérica. La primera olefina es diferente de la segunda olefina. El método de esta realización se realiza preferiblemente a una presión menor de aproximadamente  $70,3 \text{ kg/cm}^2$  (1.000 psig). Los sistemas catalíticos preferidos son iguales a los indicados anteriormente. De manera similar, la selección de la primera olefina y el sistema catalítico que contiene vanadio es igual a lo indicado anteriormente. En este punto, una o más de la primera olefina, la segunda olefina, hidrógeno molecular y el diluyente pueden retirarse opcionalmente. Si se usa un sistema de dos reactores, este compuesto puede retirarse en un recipiente de evaporación instantánea que conecta los dos reactores. En la segunda parte de este método, que puede realizarse en una segunda zona o reactor, se añade una segunda olefina, seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_8$  a la mezcla de reacción. Cantidades adicionales de la primera olefina e hidrógeno molecular se añaden a la mezcla de reacción si fuera necesario. Además, también pueden añadirse opcionalmente cantidades adicionales de la segunda olefina y el diluyente. Finalmente, el cocatalizador o promotor adicional puede añadirse también en este punto. El modificador puede introducirse en cualquier etapa del método, sin embargo, se introduce preferiblemente junto con las cantidades adicionales de la primera olefina e hidrógeno molecular. La introducción de la segunda olefina y las cantidades adicionales de la primera olefina puede realizarse en cualquier orden e incluso simultáneamente. La introducción de estas olefinas hace que suceda la polimerización adicional. Además, la resina de poliolefina resultante tiene una densidad mayor de aproximadamente 0,92, un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 y un índice de ramificación de cadena larga mayor de aproximadamente 1. En una variación de esta realización, el índice de fusión es de aproximadamente 0,1 a 10. En otra variación de esta realización, el índice de ramificación de cadena es aproximadamente de 1 a 6. En otra variación más de esta realización, el índice de ramificación de cadena es aproximadamente de 2 a 3. En esta segunda realización, la primera olefina y la segunda olefina serán iguales a lo indicado anteriormente con las mismas proporciones molares indicadas anteriormente. De manera similar, las cantidades de la primera y segunda olefinas serán iguales que las indicadas anteriormente con la condición de que las cantidades de cada una se refiera a las cantidades totales añadidas para todas las etapas de esta realización.

En otra realización más de la presente invención, se proporciona un método para formar una resina de polietileno. El método de esta realización comprende formar una mezcla de reacción combinando hidrógeno molecular, etileno, una  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_8$  seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos, un diluyente y un sistema catalítico que contiene vanadio a una temperatura suficiente para permitir la formación de la resina de poliolefina. El catalizador que contiene vanadio es igual al indicado anteriormente. La proporción molar de etileno a  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_8$  es aproximadamente de 0,001 a aproximadamente 1.000, el hidrógeno molecular está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,00005 a aproximadamente el 5% en moles y la resina de poliolefina tiene una densidad mayor de aproximadamente 0,92, un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 y un índice de ramificación de cadena larga mayor de aproximadamente 1. En una variación de esta realización, el índice de fusión es de aproximadamente 0,1 a 10. En otra variación de esta realización, el índice de ramificación de cadena es de aproximadamente 1 a 6. En otra variación más de esta realización, el índice de ramificación de cadena es de aproximadamente 2 a 3.

Los siguientes ejemplos ilustran las diversas realizaciones de la presente invención. Los especialistas en la técnica reconocerán diversas variaciones que están dentro del espíritu de la presente invención y alcance de las reivindicaciones.

#### *Procedimientos de polimerización*

Los sistemas catalíticos de la patente de Estados Unidos N° 5.534.472 como se ha indicado anteriormente se usan en los siguientes experimentos. El cocatalizador en estos experimentos es  $Al(Et)_3$  ("TEAL") y el promotor es  $CH_2Br_2$  ("DBM"). Todas las polimerizaciones se realizan en un recipiente de polimerización de 3,79 litros (1 galón) que funciona en un modo semi-continuo. El reactor se equipa con control de temperatura, control de presión y un equipo para introducir diluyentes tales como isobutano o hexano, hidrógeno molecular, monómeros tales como 1 hexeno o 1 buteno, catalizador, cocatalizador y promotor. Se usa un medidor de flujo másico de etileno para controlar el

## ES 2 317 008 T3

etileno consumido durante la polimerización, el etileno se añade continuamente durante el ensayo para mantener una concentración constante. Los demás ingredientes se añaden al comienzo del ensayo.

### 1. Experimentos de HDPE en un sólo reactor

Se sella el reactor purgado con  $N_2$  y después se añade lo siguiente de la siguiente manera.  $H_2$  como una cantidad desde un recipiente de 500 ml y se añade al reactor a una caída de presión para controlar el MI al nivel deseado. Típicamente de 0,70 kg/cm<sup>2</sup> (10 psi) a 52,7 kg/cm<sup>2</sup> (750 psi) de caída de presión. 1.600 ml de isobutano como diluyente. Se conecta el agitador y el control de temperatura se ajusta a 80°C. Opcionalmente, se añade una cantidad de 1 hexeno o 1 buteno para producir la densidad diana (para una densidad típicamente mayor de 10-100 ml). El catalizador, cocatalizador y modificador se añaden a un dispositivo inyector de 3 patas en una caja de manipulación con guantes de atmósfera inerte. El inyector se conecta al reactor a través de una conexión rápida para evitar la contaminación con agua y oxígeno. Se conecta una tubería de  $N_2$  de alta presión para ayudar a añadir los materiales. El cocatalizador TEAL típicamente 1 2 ml de una solución de ~1,5 M en heptano se inyecta al reactor. Después, se añade la solución DBM típicamente 1 6 ml de una solución 1 M de DBM en heptano. El etileno se añade después al reactor a ~0,35 kg/cm<sup>2</sup> (5 psi) de presión por debajo de la presión de ensayo deseada mientras el reactor se estabiliza a una temperatura de ensayo.

El catalizador, típicamente de 0,1 a 0,5 gramos, se inyecta para iniciar el ensayo. Tan pronto como el catalizador se ha inyectado el tiempo de ensayo se inicia y se conecta el etileno. Ensayos típicos pueden producir 100-300 gramos de polímero. Para minimizar el impacto de  $H_2$  o los cambios de concentración del comonomero durante los ensayos cada ensayo se dirige a preparar ~100 gramos de polímero. Cuando el indicador de etileno indica que se han preparado ~100 gramos de polímero se termina el ensayo desconectando el suministro de etileno y vertiendo los contenidos del reactor a través de una válvula de vertido inferior a un recipiente de recepción. Los reactantes volátiles se evaporizan a través de una pila de descarga adecuada a la atmósfera.

### 2. Experimento de LLDPE en un sólo reactor

Estos experimentos siguen el mismo procedimiento que los experimentos de HDPE anteriores excepto lo que se indica a continuación. Una menor temperatura de polimerización típicamente de 60-80°C se usará para evitar el ensuciamiento del reactor. Un mayor volumen de comonomero se usará típicamente 100-600 ml de 1 buteno o 1 hexeno para producir la densidad de deseada. La cantidad de  $H_2$  se ajustará para producir el MI deseado.

### 3. Procedimiento general de simulación del reactor en cascada

Los ensayos del reactor en cascada simulado se usan para permitir dirigir el peso molecular (MI), ramificación de cadena larga y/o comonomero para producir el polímero deseado. Estos ensayos se realizan en el mismo reactor de 3,79 l (1 galón) descrito anteriormente.

#### Condiciones del reactor para la primera fase de la polimerización

Se añaden los ingredientes como se ha descrito para los experimentos de HDPE en un solo reactor. Sin embargo, la polimerización se realiza hasta la preparación de 100 gramos de polímero. La presión del reactor se purga después a la presión de vapor de isobutano a la temperatura de ensayo. El polímero y el isobutano permanecen en el reactor.

#### Condiciones del reactor para la segunda fase de la polimerización

Las nuevas condiciones de ensayo se señalan según se necesite, por ejemplo, hexeno,  $H_2$  y etileno. El ensayo se ejecuta típicamente para 100 gramos de rendimiento adicional. La cantidad de polímero preparada en cada conjunto de condiciones se controla para conseguir las propiedades deseadas del polímero. No se añade catalizador adicional. Opcionalmente, puede añadirse un cocatalizador adicional o promotor.

### 4. Experimento real de simulación del reactor en cascada

En estos ejemplos (2-4), se forma un polímero simulando un reactor en cascada. Específicamente, el comonomero se dirige al lado de Pm alto del MWD. Los ejemplos exploran un intervalo de hexeno utilizado que ofrece de esta manera un intervalo de densidad de la resina producida.

#### Condiciones del reactor para la primera fase de la polimerización

La primera fase se simula manteniendo el reactor a una temperatura de aproximadamente 80°C. Aproximadamente, 0,169 gramos de catalizador, 2 ml de TEAL 1,5 M y 3 ml de DBM 1,0 M. se cargaron a los inyectores de catalizador, cocatalizador y modificador, respectivamente, en la caja de manipulación con guantes. Se conectó el inyector al reactor. Se añadieron 1.600 ml de diluyente de isobutano al reactor. A continuación, se añadieron 7,0 kg/cm<sup>2</sup> (100 psi) de delta P de  $H_2$  desde el recipiente de adición. El reactor se llevó a la temperatura a la que TEAL y DBM se inyectaron en el reactor. Se añadió el etileno para dar una presión final de 22,9 kg/cm<sup>2</sup> (326 psi). Se inyectó el catalizador y el ensayo continuó para producir aproximadamente 100 gramos de polímero. El reactor se purgó después a 14,1 kg/cm<sup>2</sup> (200 psi) (presión de vapor de isobutano) para retirar etileno y  $H_2$ .

*Condiciones del reactor para la segunda fase de la polimerización*

El reactor se mantuvo a una cierta temperatura y rápidamente se añadieron 10 ml de 1 hexeno, 3,5 kg/cm<sup>2</sup> (50 psi) de caída de presión de H<sub>2</sub> y etileno a una presión final de 22,9 kg/cm<sup>2</sup> (326 psi). El ensayo continuó para producir aproximadamente 100 gramos de polímero adicional. Tras completarse el ensayo, el suministro de etileno se detuvo y el reactor se descargó rápidamente a un recipiente de vertido para retirar los gases volátiles.

El polímero se secó en un horno de vacío para retirar el hexeno residual antes de análisis adicional. El material se estabilizó con antioxidantes y el MI & HLMI se midieron por método ASTM D1238 con condiciones de MI de 190°C 2,16 kg y HLMI 21,6 kg respectivamente. Los resultados son MI = 0,21 y HLMI = 76.

La Tabla 1 proporciona las condiciones de reacción e ingredientes para la composición de poliolefinas preparadas por los métodos de la presente invención. La Tabla 2 proporciona muestras preparadas por los métodos de la invención. El ejemplo 1 es una simulación de un solo reactor que muestra la producción de un material de mayor índice de fusión (MI<sup>2</sup>) con un LCBI significativo. Los ejemplos 2-4 proporcionan las condiciones de ensayo para la simulación en cascada.

TABLA 1

*Condiciones de reacción*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Presión total de reactor (incluido etileno) kg/cm <sup>2</sup> (psi)	Fase 1 presión de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup> (psi)	Fase 2 presión de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup> (psi)	Fase 1 volumen de 1-hexeno (ml)	Fase 2 volumen de 1-hexeno (ml)
1	100	31,6 (450)	3,5 (50)	NA*	0	NA
2	80	23,6 (335)	7,0 (100)	3,5 (50)	0	10
3	80	23,6 (335)	7,0 (100)	3,5 (50)	0	30
4	80	23,6 (335)	7,0 (100)	3,5 (50)	0	50

\*NA significa No Aplicable

TABLA 2

*Propiedades de la resina de poliolefina*

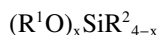
ID de la muestra	Índice de fusión (g/10 min)	Proporción del índice de fusión	LCBI
1	9,5	-	>5
2	0,33	243	1,68
3	0,57	218	2,62
4	0,713	223	2,57

Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones de la invención, no se pretende que estas realizaciones ilustren y describan todas las formas posibles de la invención. En lugar de ello, las palabras usadas en la memoria descriptiva son palabras descriptivas en lugar de limitantes y se entiende que pueden realizarse diversos cambios sin alejarse del espíritu y alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una resina de poliolefina, comprendiendo el método:

a) formar una mezcla de reacción a una temperatura suficiente para permitir la formación de la resina de poliolefina combinando hidrógeno molecular, una primera olefina, seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, una segunda olefina opcional seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, un diluyente; y un sistema catalítico que contiene vanadio que incluye un modificador que tiene la fórmula I:



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno independientemente es alquilo y x es de 1 a 3, en la que el modificador se añade en cualquier punto durante la formación de la resina de poliolefina; y

b) iniciar la polimerización de la mezcla de reacción;

en el que la primera olefina es diferente de la segunda olefina y la resina de poliolefina tiene una densidad mayor de 0,92, un índice de fusión de 0,01 a 20, y un índice de ramificación de cadena larga mayor de 1.

2. El método de la reivindicación 1 en el que el sistema catalítico no contiene cromo.

3. El método de la reivindicación 1 ó 2 en el que la primera olefina y la segunda olefina se seleccionan cada una entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que la proporción molar de la primera olefina a la segunda olefina es de 0,001 a 1.000.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que,

la primera olefina está presente en una cantidad del 0,2% en moles al 20% en moles de la mezcla de reacción; y

la segunda olefina está presente en una cantidad del 0,1% en moles al 30% en moles de la mezcla de reacción.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que el hidrógeno molecular está presente en una cantidad del 0,00005 al 5%.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el que el sistema catalítico que contiene vanadio comprende:

(A) un componente catalítico soportado preparado mediante las etapas de

(i) precalentar sílice a una temperatura en el intervalo de 150°C y 800°C;

(ii) poner en contacto dicha sílice precalentada con un agente de contacto seleccionado entre el grupo que consiste en (1) un compuesto o complejo que incluye al menos un enlace covalente de carbono a magnesio, (2) un compuesto que incluye al menos un enlace covalente de carbono a un metal del grupo III de la tabla periódica de los elementos y (3) tanto un compuesto o complejo que incluye al menos un enlace covalente de carbono a magnesio y un compuesto que incluye al menos un enlace covalente de carbono a metal del grupo III;

(iii) poner en contacto dicho producto de la etapa (ii) con cualquiera de los agentes de contacto (1) y (2) que no contacte con dicha sílice precalentada en la etapa (b), con la condición de que esta etapa se omita si dicho agente de contacto (3) se emplea en la etapa (b);

(iv) poner en contacto dicho producto de la etapa (ii) o (iii) con un compuesto de vanadio que incluye al menos un átomo de halógeno; y

(v) poner en contacto dicho producto de la etapa (iv) con un alcohol;

(B) un cocatalizador de compuesto de organoaluminio; y

(C) un compuesto promotor que contiene halógeno que tiene la fórmula estructural C<sub>t</sub> H<sub>s</sub> X<sub>2t+2-s</sub> donde X<sup>2</sup> es igual o diferente y es flúor, cloro o bromo; t es un número entero de 1 a 3 y s es 0 ó un número entero de 1 a 7; y



## ES 2 317 008 T3

(b) iniciar la polimerización de la mezcla de reacción;

en el que la primera olefina es diferente de la segunda olefina y la resina de poliolefina tiene una densidad mayor de 0,92, un índice de fusión de 0,01 a 20 y un índice de ramificación de cadena larga mayor de 1.

8. El método de la reivindicación 7 en el que,

la primera olefina está presente en una cantidad del 5% en moles al 15% en moles de la mezcla de reacción; y

la segunda olefina está presente en una cantidad del 0,5% en moles al 5% en moles de la mezcla de reacción.

9. El método de la reivindicación 8 en el que la primera olefina es etileno, la segunda olefina se selecciona entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos, y el polímero es un HDPE.

10. El método de la reivindicación 7 en el que,

la primera olefina está presente en una cantidad del 5% en moles al 15% en moles de la mezcla de reacción; y

la segunda olefina está presente en una cantidad del 5% en moles al 30% en moles de la mezcla de reacción.

11. El método de la reivindicación 10 en el que la primera olefina es etileno, la segunda olefina se selecciona entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos, y el polímero es un LLDPE.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7-11 en el que el cocatalizador del compuesto de organoaluminio es  $\text{Al}(\text{Et})_3$  y el promotor que contiene halógeno es  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

13. El método de la reivindicación 11 en el que el modificador es un componente seleccionado entre  $(i\text{-propil})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ;  $(i\text{-butil})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ,  $(i\text{-butil})\text{Si}(\text{OMe})_3$ ,  $(\text{ciclohexil})(\text{Me})\text{Si}(\text{OMe})_2$ , y mezclas de los mismos.