(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 166 524**

(51) Int. Cl.:
C08F 4/78 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **97902761 .2**
(96) Fecha de presentación : **23.01.1997**
(97) Número de publicación de la solicitud: **0876406**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.1998**

(54) Título: **Procedimiento para producir polietilenos que tienen una amplia distribución de pesos moleculares, y sistema catalítico usado en este procedimiento.**

(30) Prioridad: **26.01.1996 NO 19960350**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.04.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.04.2011

(73) Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

(72) Inventor/es: **Follestad, Arild;**
Blom, Richard;
Dahl, Ivar, Martin;
Jens, Klaus-Joachim y
Eggen, Svein, Staal

(74) Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir polietilenos que tienen una amplia distribución de pesos moleculares, y sistema catalítico usado en este procedimiento.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar etileno, opcionalmente con α-olefinas, para obtener polietilenos que tienen una ancha distribución de pesos moleculares, y un sistema catalítico para usar en dicho procedimiento. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno que tienen una distribución de pesos moleculares especialmente ancha; polietilenos producidos con dicho procedimiento; y a un sistema catalítico nuevo y mejorado que incluye dos catalizadores independientes, comprendiendo uno óxido de cromo sobre un soporte inorgánico y el otro un compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo hecho reaccionar con un soporte inorgánico. Los artículos hechos de las composiciones de polietileno obtenidas presentan características de resistencia a la fractura debido a estrés medioambiental (ESCR) particularmente buenas.

Técnica anterior

Los polietilenos, homo- y copolímeros, que son lineales y que tienen pocas ramificaciones y cortas en su cadena principal, tales como polietileno de alta densidad (PEHD) y polietileno lineal de baja densidad (PELLD), se producen comercialmente mediante polimerizaciones catalizadas. Para obtener polietilenos lineales con una distribución de pesos moleculares bimodal o particularmente ancha, se usan normalmente dos reactores en serie. El primer reactor se alimenta en general con etileno y la cantidad total de catalizadores, desde dicho reactor el polímero obtenido alimenta al segundo reactor y se mezcla con una cantidad adicional de etileno que luego es polimerizado. Se pueden añadir comonómeros, usualmente α-olefinas, en el primer reactor o en el segundo. La morfología, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares del polietileno final dependen del tipo de catalizador usado y de las condiciones de polimerización. Para obtener polietilenos con propiedades específicas, se pueden usar ciertos sistemas catalíticos combinados.

Los catalizadores usados a menudo en las polimerizaciones de α-olefinas son catalizadores a base de óxido de cromo, tales como los descritos en Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 1981, Vol. 16, pág. 402. Dichos catalizadores dan homopolímeros y copolímeros de etileno de altos pesos moleculares, pero el peso molecular puede ser difícil de controlar. Otro catalizador bien conocido es bis-ciclopentadienil-cromo dispuesto sobre un soporte de sílice calcinada. En ausencia de hidrógeno, este catalizador da lugar a polietilenos de altos pesos moleculares, y en presencia de hidrógeno a polietilenos de bajos pesos moleculares.

El documento US 3.378.536 describe un procedimiento para polimerizar etileno mediante el uso de un sistema catalítico de dos componentes que consiste en (a) cromo depositado sobre un soporte, por ejemplo, sílice, en el que el cromo se activa en aire seco o en un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 400 a 815ºC, y luego se reduce con CO antes de usarlo; y (b) areno de cromo o vanadio en el que el areno es un anillo aromático de C_6, que está opcionalmente sustituido con alquilo, cicloalquilo o arilo de C_{1-20}. Los componentes del catalizador son alimentados preferiblemente en el reactor de polimerización por separado.

En el documento US 3.709.853 se afirma que el bis-ciclopentadienil-cromo (II) sobre un soporte de óxido inorgánico es un catalizador muy eficaz para polimerizar etileno en un amplio intervalo de condiciones de reacción, en particular en presencia de hidrógeno. Los polietilenos producidos tienen un alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares estrecha.

El documento US 4.530.914 se refiere a poliolefinas que tienen una ancha distribución de pesos moleculares obtenidas mediante el uso de un sistema catalítico que comprende dos o más compuestos de ciclopentadienilo y metal, cada uno de los cuales tiene diferentes velocidades de polimerización. El componente metálico es preferiblemente Ti o Zr, y también se usa un alumoxano. Los ejemplos de trabajo revelan que las distribuciones de pesos moleculares no son particularmente anchas, con una polidispersión más alta, M_w/M_n, de sólo 7,8, la cual hoy en día es común en polímeros comerciales. No se usan comonómeros.

El documento US 4.918.038 describe un procedimiento para producir polietilenos que tienen una distribución de pesos moleculares ancha y/o bimodal. Se usa un sistema catalítico complejo que comprende una pluralidad de compuestos de haluros metálicos. El sistema catalítico da lugar a una inclusión de comonómeros en la cadena principal del polímero.

El documento US 4.015.059 describe el uso de un catalizador preparado haciendo reaccionar un óxido inorgánico con bis-ciclopentadienil-cromo, bis-indenil-cromo o bis-fluorenil-cromo en la polimerización de etileno, opcionalmente con otras α-olefinas. Se cree que los átomos de cromo en los ligandos de ciclopentadienilo están unidos a través de oxígeno a los átomos de metal en el soporte. Sin embargo, los polímeros obtenidos tienen distribuciones de pesos moleculares estrechas.

El documento US 4.424.139 muestra el uso de catalizadores de cromoceno u óxido de cromo que contienen fosfato.

El documento EP 088 562 describe un catalizador de polimerización modificado que comprende un soporte de sílice y cromo depositado en dicho soporte. Después de oxidarse en aire seco el cromo es modificado poniéndolo en contacto con un compuesto de metal de transición unido a un resto inorgánico. El metal de transición es Ti, V o Cr, preferiblemente Ti. Preferiblemente, el ligando es un sistema de anillos carbocíclico o heterocíclico insaturados que contiene 6 electrones Π deslocalizados, por ejemplo carbaniones cíclicos, tales como anión de ciclopentadienilo, y sus derivados. Sólo se pone como ejemplo el uso de bis-toluén-titanio, y los polietilenos obtenidos tienen un grado de ramificación sustancial y una distribución de pesos moleculares de anchura media.

Los documentos US 5330950 y US 5408015 se refieren a polímeros de etileno que tienen una distribución de pesos moleculares ancha. Los polietilenos se producen mediante el uso de una mezcla de un catalizador Ziegler soportado sobre MgO y un catalizador de óxido de cromo.

El documento US 5399622 describe un procedimiento para polimerizar etileno comenzando con un catalizador de óxido de cromo para obtener gránulos de polietileno de baja densidad, y luego continuando la polimerización añadiendo un cocatalizador y un catalizador que contiene itrio de fórmula $(Cp_2YX_x)_yM_zL_n$, en la que Cp es ciclopentadienilo opcionalmente sustituido con radicales alquilo o alquilsililo, X es un haluro, M es un metal alcalino y L es un ligando donador de electrones, para obtener un armazón externo de polietileno de alta densidad sobre dichos gránulos.

En lugar de usar dos reactores en serie que funcionan en diferentes condiciones, sería deseable usar un único reactor y dos diferentes tipos de catalizadores para obtener una composición que consiste en dos polímeros de etileno diferentes. Si los catalizadores se usan simultáneamente en presencia mutua una condición previa es que en ninguno de éstos se reduzca sustancialmente su actividad. Mediante una elección adecuada de catalizadores y de condiciones de polimerización, la composición de polietilenos obtenida ha de tener una distribución de pesos moleculares ancha. Dichos polietilenos, son muy adecuados para usarse en procedimientos de extrusión, y siempre que éstos tengan una apropiada distribución de comonómeros, se pueden obtener artículos moldeados por soplado que tengan resistencias a la fractura por estrés medioambiental especialmente buenas.

Sumario de la invención

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden obtener polímeros de etileno que tienen una ancha distribución de pesos moleculares mediante un procedimiento realizado en un único reactor usando un sistema catalítico que consiste en dos catalizadores independientes, el cual comprende (A) óxido de cromo divalente sobre un soporte inorgánico (B) cromo enlazado a un ciclopentadienilo y hecho reaccionar con un soporte inorgánico.

La presente invención proporciona, de este modo, un procedimiento para polimerizar etileno, opcionalmente con α-olefinas, para formar homopolímeros o copolímeros de etileno que tienen una ancha distribución de pesos moleculares, que comprende las etapas de polimerizar de 100 a 80% en peso de etileno y de 0 a 20% en peso de comonómero en presencia de dos catalizadores A y B independientes, simultáneamente presentes, y opcionalmente también un cocatalizador. El reactor es alimentado al mismo tiempo con los catalizadores y el cocatalizador opcional, o bien por separado o en forma de una mezcla. El catalizador A comprende óxido de cromo depositado sobre un soporte inorgánico, y el cromo tiene un número de oxidación predominantemente de dos. El catalizador B comprende un compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo el cual se ha hecho reaccionar con un soporte inorgánico. El compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo tiene la fórmula general Ar-Cr-Ar' en la que Ar y Ar' se seleccionan de los grupos fluorenilo, indenilo y ciclopentadienilo, los cuales están opcionalmente sustituidos con al menos un grupo hidrocarbilo que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de O, N, S, P y B. El catalizador A representa 40 a 90% en peso y el catalizador B representa 60 a 10% en peso del sistema catalítico. Las polimerizaciones se realizan en un único reactor en condiciones de polimerización, por otra parte, bien conocidas. El reactor puede estar provisto opcionalmente de un reactor de prepolimerización.

La invención proporciona también un sistema catalítico para usar en el procedimiento definido anteriormente para la polimerización de etileno y opcionalmente α-olefinas para formar homopolímeros o copolímeros de etileno que tienen una ancha distribución de pesos moleculares. Dicho sistema catalítico se caracteriza porque comprende los dos catalizadores independientes A y B definidos anteriormente en los porcentajes indicados más arriba.

Además, la invención proporciona una composición polímera obtenida mediante el anterior procedimiento. La composición polímera consiste en homopolímeros y copolímeros de etileno con una ancha distribución de pesos moleculares. La composición se caracteriza por ser una mezcla íntima de dos componentes polímeros, en la que (a) de 40 a 80% en peso de la cantidad total de la composición polímera está hecha de un polietileno que tiene $MI_{21} < 5$ y $M_w/M_n > 15$, y b) de 60 a 20% en peso de la composición polímera está hecha de un polietileno que tiene $MI_2 > 300$, dicho polietileno contiene ramificaciones laterales de alquilo, siendo dicho alquilo etilo o alquilo superior, en una cantidad menor que el 20% del número de ramificaciones laterales correspondientes en dicho componente polímero a).

Una composición polímera particularmente preferida es un copolímero de etileno que tiene propiedades de flujo representadas por una relación de $MI_{21}/MI_2 > 120$; un valor normalizado de resistencia a la fractura por estrés medioambiental (ESCR) de al menos 450 horas cuando la viscosidad de la masa fundida medida a 190ºC y un régimen de cizalladura de 300 s^{-1} (η_{300}) está dentro del intervalo de 500 y 750 Pa·s; y que tiene una densidad comprendida en el intervalo de las densidades que dan lugar a tiempos de fallo de 200 h y 1000 h cuando el valor normalizado de ESCR es 700 h.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra gráficas típicas de distribuciones de pesos moleculares para polietilenos obtenidos usando catalizador A solo (gráfica I), catalizador B solo (gráfica II), y catalizadores A y B mezclados (gráfica III).

La Figura 2 es un diagrama que muestra la presión en la sección de entrada de una matriz capilar en función del régimen de extrusión a través de la matriz para una composición de polietileno según la presente invención y una composición comparativa.

La Figura 3 muestra viscosidades de masas fundidas a régimen de cizalladura de 300 s^{-1} en función de viscosidades de masas fundidas a régimen de cizalladura de 0,05 s^{-1} para una composición de polietileno según la presente invención y una composición comparativa.

La Figura 4 muestra espesores de paredes en función de los radios en parisones para moldeo por soplado extruidos a partir de una composición de polietileno según la presente invención y dos composiciones comparativas.

La Figura 5 muestra gráficas que correlacionan densidad y viscosidad a régimen de cizalladura de 300 s^{-1} para una composición de polietileno según la presente invención que tiene resistencias a la fractura por estrés medioambiental de 200 h y 1000 h.

Descripción detallada de la invención

Se pueden polimerizar tanto homopolímeros como copolímeros de etileno mediante el procedimiento de la presente invención. Cuando se producen copolímeros, se polimeriza etileno con hasta 20% en peso de un único tipo de comonómero o una mezcla de diferentes comonómeros. Según se usa en esta memoria, el término "polietileno" se refiere tanto a homopolímeros de etileno como a copolímeros de etileno.

Comonómeros adecuados incluyen todos los tipos de α-olefinas de la fórmula general CH_2=CHR, en la que R es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de α-olefinas particularmente preferidas son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. También se puede usar estireno como un comonómero.

El sistema catalítico usado en el procedimiento de la presente invención comprende dos catalizadores: un catalizador A que comprende principalmente óxido de cromo divalente depositado sobre un soporte inorgánico; y un catalizador B que comprende un compuesto de bis-diciclo-pentadienil-cromo hecho reaccionar con un soporte inorgánico.

El catalizador A se prepara depositando cromo, por ejemplo en forma de nitrato, óxido o acetato de cromo disuelto en agua, un compuesto organometálico de cromo disuelto en un disolvente hidrocarbonado libre de agua, o cualquier otro compuesto de cromo adecuado, sobre un soporte inorgánico usando cualquier método conocido. Por ejemplo, el compuesto de cromo se puede precipitar conjuntamente con un soporte de sílice desde una solución, se puede añadir a un gel de sílice ya preparado, o depositarse sobre sílice seco desde una fase líquida o una fase gaseosa. La presente invención no se limita a cualquier procedimiento particular para preparar el catalizador de cromo.

La cantidad de compuesto de cromo debe ser suficiente para obtener 0,001 a 10% en peso de cromo sobre el soporte, preferiblemente 0,1 a 2,0% en peso. Después de la impregnación, se retira el disolvente y el sólido que queda se activa en aire seco o en otro gas que contiene oxígeno a temperaturas comprendidas en el intervalo de 400 a 950ºC, preferiblemente de 550 a 900ºC, durante un período de tiempo de 10 minutos a 72 horas, preferiblemente de 2 a 20 horas. Después de calcinarse, el catalizador impregnado se somete a reducción, preferiblemente con monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y un componente inerte, tal como nitrógeno o argón. La reducción se realiza normalmente a una temperatura comprendida en el intervalo de 300 a 500ºC durante un período de tiempo de 5 minutos a 48 horas, preferiblemente de 1 a 10 horas. El catalizador reducido tendrá un color azul, lo cual indica que el cromo ha sido reducido a un estado de oxidación de 2 ó 3. Sin embargo, hasta el 50% en peso de la cantidad de cromo contenida puede estar en un estado de oxidación superior a 2. El catalizador reducido, o bien en forma de un polvo seco o como una suspensión en un disolvente hidrocarbonado seco libre de oxígeno, por ejemplo un alcano, se debe almacenar en condiciones inertes.

En muchos procedimientos de polimerización de la técnica anterior el óxido de cromo introducido en el reactor tiene cromo en su estado de oxidación más alto, y el cromo es reducido después con etileno dentro del reactor. Se ha observado que si este catalizador en su forma no reducida se pone en contacto con un catalizador de bis-ciclopentadienil-cromo, ambos catalizadores resultarán inactivados. Se ha encontrado ahora que si el catalizador de óxido de cromo se reduce previamente, como se describió anteriormente, antes de introducirlo en el reactor, entonces ninguno de los dos catalizadores resultará inactivado, y dichos catalizadores pueden incluso, en presencia mutua, actuar simultáneamente con buena actividad. Por consiguiente, es un aspecto obligatorio de la presente invención que el catalizador de óxido de cromo del sistema catalítico según la presente invención, contenga cromo que haya sido reducido previamente a un estado de oxidación de predominantemente dos.

El catalizador B se prepara mezclando un soporte inorgánico calcinado en aire seco a 600-900ºC con un compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo. Este compuesto se puede añadir en forma de, por ejemplo, una solución de tolueno al 5%, y la suspensión obtenida se seca posteriormente en una corriente de nitrógeno seco. Este compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo tiene la fórmula general:

$$Ar\text{-}Cr^{II}\text{-}Ar'$$

en la que Ar, Ar' se seleccionan del grupo que comprende fluorenilo, indenilo y ciclopentadienilo, los cuales pueden estar sustituidos con uno o más grupos hidrocarbilo seleccionados de grupos alquilo lineales, ramificados, cíclicos o parcialmente cíclicos no sustituidos y sustituidos; y grupos arilo monocíclicos y policíclicos no sustituidos y sustituidos que contiene al menos un anillo hetero-arilo. Los grupos pertenecientes a Ar, Ar', sustituidos en diferentes posiciones, pueden crear estructuras de anillos. Los grupos Ar, Ar' pueden contener opcionalmente heteroátomos, tales como O, N, S, P y B. El catalizador puede ser también modificado con éter, por ejemplo, tetrahidrofurano.

Cuando el compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo se pone en contacto con la superficie que contiene grupos hidroxilo del soporte inorgánico que contiene oxígeno, los grupos ArH, y respectivamente Ar'H, pueden fraccionarse, por ejemplo el ciclopentadieno. En la superficie del soporte se formarán enlaces del tipo XO-Cr-Ar, y respectivamente XO-Cr-Ar', en los que XO representa el óxido inorgánico del soporte.

Los soportes para los catalizadores A y B pueden ser del mismo tipo, prefiriéndose un compuesto inorgánico que contiene oxígeno seleccionado de sílice y de sílice/alúmina. El soporte del catalizador B puede contener también, además de principalmente sílice y/o alúmina, cantidades minoritarias de óxidos de zirconio, titanio, fósforo y magnesio. Los precursores para el catalizador A se encuentran comercialmente disponibles en diversos tipos, por ejemplo, en forma de acetato de cromo u óxido de cromo soportado como se mencionó anteriormente.

El reactor de polimerización es alimentado con los catalizadores A y B simultáneamente, o bien por separado o como una mezcla. La cantidad requerida de catalizador con la que se alimenta el reactor depende de la actividad de cada uno de los catalizadores. Sus actividades se pueden regular mediante sus contenidos de cromo. Se puede conseguir una composición deseada de la resina de polietileno final regulando la relación en peso entre los catalizadores A y B. El catalizador A constituye de 40 a 90% en peso y el catalizador B de 60 a 10% en peso de la cantidad combinada de los catalizadores A y B; más preferiblemente el catalizador A constituye de 40 a 80% en peso y el catalizador B de 60 a 20% en peso; todavía más preferiblemente el catalizador A constituye de 45 a 60% en peso y el catalizador B de 55 a 40% en peso. Los catalizadores se suministran al reactor de polimerización como un polvo seco o un polvo en gas inerte, o como una suspensión en un líquido hidrocarbonado inerte. En un procedimiento continuo comercial los catalizadores se han de añadir en forma de una pluralidad de pequeñas porciones con un intervalo de tiempo entre cada adición mucho más corto que los tiempos de residencia de los catalizadores dentro del reactor.

Se puede usar también un cocatalizador, pero este no es un aspecto obligatorio de la invención. Cocatalizadores adecuados son compuestos de alquilo de metales de los Grupos 2, 12 ó 13 (previamente numerados IIA, IIB y IIIA, respectivamente) del sistema periódico. Preferiblemente, el metal se selecciona de magnesio, zinc, aluminio y boro, y el alquilo es etilo. Cocatalizadores preferidos se seleccionan de dietilmagnesio, dietilzinc, trietilaluminio, y trietilboro, particularmente trietilaluminio (TEAL) y trietilboro (TEB), y más particularmente trietilaluminio (TEAL). El cocatalizador se puede introducir en el reactor o bien junto con el catalizador A ó con el B, o de manera opcional directamente. Por ejemplo, se puede añadir un cocatalizador, tal como TEAL disuelto en heptano, al catalizador A previamente reducido, o al catalizador B ya impregnado con bis-ciclopentadienil-cromo. Una relación en moles adecuada es TEAL/Cr = 0,1-2. En el caso en el que se suministre TEAL directamente al reactor, una relación en moles adecuada TEAL/Cr total es aproximadamente 0,8. Añadiendo cantidades específicas de cocatalizadores se puede aumentar de manera controlada el índice de fusión de la resina de polietileno final.

En polimerizaciones de etileno comerciales, opcionalmente con comonómeros, mediante el procedimiento de la presente invención, se pueden usar tipos de reactores conocidos *per se*. Las polimerizaciones se realizan continuamente en un reactor, el cual puede estar provisto opcionalmente de un reactor de prepolimerización. Las polimerizaciones se pueden realizar en una fase gaseosa o en suspensión. Si se emplea también un reactor de prepolimerización, se puede polimerizar previamente o bien catalizador A ó B, o ambos, con una cantidad menor de etileno según métodos conocidos *per se*, antes de introducirlos en el reactor principal.

El hidrógeno puede estar también presente durante las polimerizaciones, y la temperatura de polimerización se mantiene normalmente por debajo de aproximadamente 105ºC. Los parámetros más importantes que regulan las reacciones de polimerización son la presión del hidrógeno, la relación entre los catalizadores A y B, la cantidad de un cocatalizador opcional, y la concentración de comonómero. En los siguientes ejemplos se presentan condiciones de polimerización típicas.

Los polietilenos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares bimodal (MWD), es decir, la gráfica de distribución de pesos moleculares tiene dos picos más o menos distintos. En la Figura 1 las gráficas I, II y III representan distribuciones de pesos moleculares para polietilenos obtenidos usando catalizador A solo (I), catalizador B solo (II), y catalizadores A y B juntos (III), respectivamente. Se

puede variar la composición y propiedades de la mezcla de polietilenos cambiando las condiciones de polimerización. La mezcla de polietilenos contiene 40 a 80% en peso de polietileno (I) polimerizado a partir del catalizador A y 60 a 20% en peso de polietileno (II) polimerizado a partir del catalizador B; siendo los más preferido 45 a 70% en peso de polietileno (I) y 55 a 30% en peso de polietileno (II). En general, los polietilenos a partir del catalizador A tendrán un peso molecular (M_w) comprendido en el intervalo de aproximadamente $2 \cdot 10^5$ a aproximadamente $2 \cdot 10^6$ g/mol, y los polietilenos a partir del catalizador B dentro del intervalo de aproximadamente 10^4 a aproximadamente $7 \cdot 10^4$ g/mol. De este modo, las resinas de polietileno resultantes tendrán una distribución de pesos moleculares particularmente ancha. Las polidispersidades (M_w/M_n) de los polietilenos a partir de catalizadores A y B están típicamente dentro de los intervalos de 15 a 40, y de 6 a 12, respectivamente. El polietileno a partir del catalizador A tiene una polidispersidad de $M_w/M_n > 15$. De este modo, los polietilenos que tienen un peso molecular medio (M_w) entre aproximadamente $5 \cdot 10^2$ y aproximadamente 10^6 g/mol constituirán al menos 90% en peso de la mezcla de polietilenos.

La densidad del polietileno (I) estará comprendida en el intervalo de 910-955 Kg/m^3 y del polietileno (II) en el intervalo de 960-972 Kg/m^3. La resina de polietileno resultante tendrá típicamente una densidad comprendida en el intervalo de 925-964 Kg/m^3. Una resina de polietileno particularmente preferida obtenida mediante el procedimiento de la presente invención tiene una densidad comprendida en el intervalo de 955-964 Kg/m^3.

Los polietilenos a partir del catalizador B no tendrán un número más alto de ramificaciones de etilo o de alquilo superior por 1000 átomos de carbono en la cadena principal polímera que el polietileno a partir del catalizador A. El resultado es que los artículos fabricados a partir de las resinas de polietileno obtenidas mediante la presente invención tendrán una excelente resistencia contra la fractura debida a estrés medioambiental, especialmente cuando el polietileno a partir del catalizador A tiene un número de ramificaciones laterales de etilo o de grupos alquilo superiores que está dentro del límite superior del intervalo. Preferiblemente, el polietileno a partir del catalizador B contendrá ramificaciones laterales de etilo y de grupos alquilo superiores en un número que es inferior a 20% del número de las correspondientes ramificaciones laterales en el polietileno a partir del catalizador A.

El índice de fusión del polietileno (I) determinado a 190ºC y una carga de 2,16 Kg (MI_2) es inferior a 0,1 g/10 min, y con una carga de 21,6 kg (MI_{21}) < 5 g/10 min, preferiblemente dentro del intervalo de 0,02 a 5 g/10 min. El polietileno (II) tendrá un $MI_2 > 300$ g/10 min, preferiblemente dentro del intervalo de 300 a 10.000 g/10 min y un $MI_{21} > 1000$ g/10 min. Preferiblemente, la resina de polietileno final tiene un valor medio de $MI_2 \leq 0,5$ g/10 min y MI_{21} = 1 a 100 g/10 min.

La presente composición de polietileno tiene una alta viscosidad a bajos estrés de cizalladura. Sin embargo, a medida que aumenta el estrés de cizalladura la viscosidad disminuirá a un ritmo más alto que el que se observa en calidades de polietileno comparables. De este modo, la presente composición de polietileno tendrá una relación de flujos particularmente alta, siendo preferiblemente $MI_{21}/MI_2 > 200$. El resultado es que la resina final tendrá una combinación particularmente favorable de alta resistencia a la fusión y buenas propiedades de extrusión.

La Tabla I presenta propiedades de los polietilenos obtenidos con los catalizadores A y B, respectivamente, y de la composición de polietileno final.

TABLA 1

Propiedad	Unidad	Polímero con cat. A	Polímero con cat. B	Composición polímera
Contenido	% en peso			A:B=65:35
MI 2	g/10 min		860	0,08
MI 21	g/10 min	2		20
M_w	g/mol	380.000	24.000	280.000
M_n	g/mol	14.000	2.400	6.000
M_w/M_n	-	27	10	47
Densidad	Kg/m^3	945	968	958
Ramificaciones laterales, butilo	Números por 1000 C	0,7	0,0	0,5

Se ha encontrado que la presente composición de polietileno cuando se extruye no presenta en su estado fundido los defectos de flujo que se encuentran en las correspondientes calidades para moldeo por soplado de polietileno comercialmente disponibles. Durante la extrusión en un reómetro capilar, la presente composición de polietileno no presenta un intervalo de oscilación de presión visible con comportamiento de "parada y deslizamiento" (para una información más detallada véase Delay and Wissbrun "Melt Reology and its Role in Plastic Processing", van Nostrand Reinhold 1990, Capítulo 8-9). Esta propiedad se revela en la Figura 2, en la que se presentan los resultados de los experimentos en los que una composición de polietileno según la presente invención (Ejemplo 16) y una de calidad para moldeo por soplado disponible comercialmente ("Borealis 3416" de la compañía Borealis AS) han sido extruidas en un reómetro capilar que tiene una matriz de 1 mm de diámetro y 20 mm de longitud y un pistón de 15 mm de diámetro. La Figura 2 muestra la presión de matriz de entrada registrada en función de la velocidad del pistón. A una velocidad del pistón baja el polietileno "Borealis 3416" se pegará a la pared de la matriz, mientras que a una velocidad elevada el polietileno se deslizará desde la pared. Como consecuencia, la presión presentará una caída discontinua hasta un valor más bajo desde el cual proseguirá el aumento de presión a un ritmo más bajo que antes. Cuando se usan tales calidades de polietileno en tratamientos comerciales de moldeo por soplado el producto extruido puede presentar defectos de flujo. En contraste, la composición de polietileno según la presente invención presenta un cambio de viscosidad suave y continuo en toda la superficie de interés.

La viscosidad de las composiciones de polietileno a un bajo régimen de cizalladura de 0,05 s^{-1} ($\eta_{0,05}$) se puede usar como indicador de resistencia a la fusión, mientras que la viscosidad a un alto régimen de cizalladura de 300 s^{-1} (η_{300}) se puede usar como indicador de capacidad de extrusión. La Figura 3 muestra gráficas de viscosidad de masa fundida para la composición según la presente invención () y para una calidad de polietileno para moldeo por soplado disponible comercialmente (0). De la figura resulta evidente que los polietilenos según la presente invención combinan una alta viscosidad a regímenes de cizalladuras bajos (viscosidad cero) con una baja viscosidad a regímenes de cizalladura altos (alto atenuamiento de cizalladura), lo cual en cierta media tiene como consecuencia que un parisón extruido, debido a su alta resistencia a la fusión, tendrá una elevada estabilidad de conformado siendo mientras fácil de extruir.

Además, es importante que las composiciones para moldeo por soplado tengan un bajo hinchamiento de matriz, lo que significa menos cambios en el diámetro del parisón, y como consecuencia el parisón se puede ajustar fácilmente al molde. Una alta estabilidad de conformado del parisón extruido (alta viscosidad cero) implica que éste no se combará. Esto se demuestra en la Figura 4 en la que se han medido los diámetros en parisones de 20 cm de longitud en una posición 6 cm por debajo de la salida de la matriz. Se extruyeron parisones que tenían un diámetro interno de 30 mm en un extrusor común de laboratorio a partir de una resina de polietileno según la invención, una composición de polietileno bimodal a base de Ziegler y una composición de polietileno a base de cromo. Ambos de los dos últimos tipos mencionados se usan frecuentemente en tratamientos comerciales para moldeo por soplado. De la Figura 4 se puede ver que ambas calidades comerciales tienen un aumento bastante sustancial de los diámetros de parisón, y como consecuencia una correspondiente disminución en los espesores de la pared, debido al combado del parisón.

Los recipientes moldeados por soplado se usan a menudo para almacenar productos químicos agresivos, y en tales casos es un requisito previo que el recipiente en cuestión tenga una alta resistencia a la fractura debido a estrés medioambiental (ESCR). La composición de polietileno según la presente invención resulta muy adecuada para usar en dichos recipientes moldeados por soplado. Se pueden comparar composiciones de polietileno que tienen diferencias relativamente pequeñas en las densidades y viscosidades calculando una resistencia a la fractura por estrés medioambiental normalizada (ESCR) definida mediante la siguiente ecuación:

$$\text{ESCR normalizada} = \text{ESCR} \cdot 10^{-a}$$

en la que

$$a = -3 \log \frac{600}{\eta_{300}} - 0{,}18\,(d-958)$$

En esta expresión ESCR designa la resistencia a la fractura por estrés medioambiental, que se mide como el tiempo en horas (h) que trascurre hasta que se produce fallo según la norma ASTM D 1693-A; η_{300} es la viscosidad de la composición de polietileno (Pa·s) determinada a régimen de cizalladura 300 s^{-1} a 190ºC; y d es la densidad de la composición de polietileno (kg/m^3). Una composición de polietileno particularmente preferida según la presente invención tiene una densidad comprendida en el intervalo de 955 a 964 kg/m^3, una viscosidad de masa fundida a régimen de cizalladura 300 s^{-1} (η_{300}) comprendida en el intervalo de 500 a 750 Pa·s y una resistencia a la fractura por estrés medioambiental normalizada no inferior a 450 h. Una composición de polietileno particularmente preferida tiene una resistencia a la fractura por estrés medioambiental normalizada superior a 800 h. En la Figura 5 las gráficas presentadas correlacionan densidad y viscosidad a un régimen de cizalladura de 300 s^{-1} para composiciones de polietileno de la presente invención que tienen valores de ESCR de 200 h a 1000 h, respectivamente.

Ejemplos

Ensayos de polímeros

Se determinaron las propiedades de los polietilenos producidos según los siguientes métodos:

Se determinaron viscosidades a regímenes de cizalladura de 0,05 s^{-1} y 300 s^{-1} a 190ºC en un espectrómetro dinámico de tipo "Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-II" que tiene un soporte para muestras de disco a disco con un diámetro de 25 mm y una abertura de 1,2 mm entre los discos. Las composiciones de polietileno se sometieron a ensayo aumentando la frecuencia de deformación de 0,05 rad/s a 300 rad/s a una deformación de cizalladura de 10%.

Se determinó el hinchamiento de la matriz como la relación entre los diámetros del producto extruido y la matriz. Los ensayos se realizaron usando un reómetro capilar de tipo "Gottfert rheograf 2000" que tiene una matriz de 1,5 mm de diámetro y una longitud no paralela. La composición de polietileno se extruyó a 190ºC a 3 regímenes de cizalladura diferentes. Después se dejaron reposar los productos de extrusión durante 1 h a 160ºC en una vitrina de calentamiento antes de determinar las dimensiones. Luego se calculó el hinchamiento de la matriz a régimen de cizalladura de 100 s^{-1} mediante regresión lineal.

Se determinaron el hinchamiento de los parisones extruidos midiendo los espesores y diámetros mediante el uso de un sistema de tratamiento fotográfico descrito por S. Eggen y A. Sommerfeldt en una publicación titulada "On-line measurement of parison geometry during blow moulding", Polymer Eng. Sci., Vol 36, 1996, pág. 336.

Se determinaron los defectos de flujo en un reómetro capilar de tipo "Rosand RH7" midiendo la caída de presión sobre una matriz capilar que tiene la relación longitud/diámetro = 20/1 a diferentes regímenes de cizalladura. El régimen de cizalladura más alto al que se observaron oscilaciones de presión se definió como el régimen de cizalladura crítico en lo que se refiere a defectos de flujo de tipo "parada y deslizamiento".

Se determinaron las resistencias a la fractura por estrés medioambiental como el tiempo trascurrido hasta que se produce fallo para muestras rectangulares dobladas sumergidas en una solución detergente según la norma ASTM D 1693-A.

Se determinaron los índices de fusión según la norma ASTM D1238. Se determinaron las densidades en una columna de gradiente.

Ejemplo 1 a 3

Se realizaron polimerizaciones con el catalizador A (Ejemplo Comparativo 1); con el catalizador B (Ejemplo Comparativo 2); y con una mezcla de 60% en peso de catalizador A y 40% en peso de catalizador B (Ejemplo 3). Los catalizadores A y B se prepararon como sigue:

Catalizador A. Un soporte de sílice con 1% en peso de cromo depositado (de tipo "Crosfield EP 30", disponible comercialmente de Crosfield Silicas, Warrington, UK) se activó, en condiciones de fluidización, en una corriente de aire seco a 900ºC durante 6 horas, luego se sometió a reducción durante 4 h a 380ºC en nitrógeno que contenía 5% en volumen de CO, y luego se mantuvo en una atmósfera inerte.

Catalizador B. Se calcinó a 800ºC en una corriente de aire seco un soporte de sílice (de tipo "Grace 955 W" de la compañía Grace GmbH, Worms, Alemania) y después se mantuvo en una atmósfera inerte. Se introdujeron en un reactor de acero inoxidable provisto de un agitador, 780 g del soporte de sílice calcinado de este modo junto con 3000 ml de isopentano. Se formó una suspensión con la mezcla y se calentó hasta 45ºC. Se añadieron 900 ml de una solución al 5% en peso de bis-ciclopentadienil-cromo en tolueno durante 20 minutos y se continuó agitando durante 5 horas. Por último se decantó la fase líquida. Posteriormente, se introdujeron en el reactor 2000 ml de pentano y 800 ml de tolueno, se formó nuevamente una suspensión con la mezcla y se calentó hasta 45ºC durante 20 minutos, y luego se decantó de nuevo la fase líquida. Se repitió una vez más el tratamiento con pentano y tolueno, luego se añadieron 3000 ml de pentano y se ajustó la temperatura hasta 45ºC antes de decantar la fase líquida. Finalmente, se secó el catalizador en una corrientes de nitrógeno a través del reactor. Se introdujo, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de acero inoxidable de 2 l provisto con un agitador y un dispositivo para regular la temperatura, una cantidad total de aproximadamente 0,1 g de catalizador. (En el Ejemplo 3 se añadieron simultáneamente los catalizadores A y B). El reactor se presurizó hasta 400 kPa con hidrógeno, se añadió 1 l de isobutano líquido que contenía 0,15% en peso (aproximadamente 1,5 ml) de hexeno, y se elevó la temperatura hasta 94ºC. Posteriormente, se introdujo etileno hasta alcanzar una presión total de aproximadamente 3850 kPa(e). Esta presión se mantuvo durante toda la polimerización alimentando con etileno.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 2. Los rendimientos de la polimerización se dan en gramo de polímero por gramo de catalizador (g/g). Las distribuciones de pesos moleculares de los polietilenos se indican en la Figura 1. Según la resultados obtenidos, la composición de polietileno producida usando los catalizadores A y B juntos tenía aproximadamente las mismas propiedades que una mezcla de los polietilenos obtenidos usando catalizador A solo y catalizador B solo.

TABLA 2

Propiedad	Unidad	Ej.1 (Comp.)	Ej. 2 (Comp.)	Ej.3
Cat. A	% en peso	100	-	60
Cat. B	% en peso	-	100	40
Rendimiento	g/g	2352	3125	2860
MI_2 en polvo	g/10 min	0,12	(ca. 10.000)	2,7
MI_{21} en polvo	g/10 min	13	Sin determinar	350
$MI_{21/2}$	-	108	-	130
Densidad	Kg/m^3	951	942	958
M_w	g/mol	194000	14400	170000
M_n	g/mol	15900	1960	2490
M_w/M_n	-	12	7	68

Ejemplos 4 a 7

Estos ejemplos muestran que un catalizador A sin reducir usado junto con catalizador B dará lugar a un sistema catalítico que tiene una actividad considerablemente más baja que el sistema catalítico de la invención.

Los catalizadores A y B, así como las condiciones de polimerización, fueron las mismas que las usadas en los Ejemplos 1 a 3, excepto que:

el catalizador A se activó a 750ºC, y una parte del catalizador obtenido no se sometió a reducción con CO (es decir, el Cr tenía un número de oxidación principalmente de 6+ en lugar de 2+).

Se realizaron polimerizaciones usando catalizador A solo en forma reducida (Ejemplo Comparativo 4), y solo en forma sin reducir (Ejemplo Comparativo 5), y catalizadores A y B junto con catalizador A en forma reducida (Ejemplo 6) y con catalizador A en forma sin reducir (Ejemplo Comparativo 7).

Los resultados se presentan en la Tabla 3. Los resultados muestran que los rendimientos de los polímeros son aproximadamente los mismos cuando se usa catalizador A solo en forma reducida y en forma sin reducir. Cuando se usa el sistema catalítico según la presente invención, que consiste en un catalizador A previamente reducido y catalizador B juntos, la actividad catalítica se mantiene elevada. Cuando se usa catalizador A en forma no reducida junto con catalizador B, el rendimiento del polímero disminuye drásticamente.

Ejemplos 8 a 12

Se realizaron polimerizaciones en las mismas condiciones que la usadas en los Ejemplos 1 a 3, excepto que la cantidad de hexeno era 5 ml y que el hidrógeno era alimentado a una presión de 250 kPa y luego se alimentó con etileno a una presión de 3550 kPa(e), y los catalizadores A y B se usaron juntos en una relación de 45:55 a 60:40. El catalizador A era idéntico al usado en el Ejemplo 1, excepto que ahora había sido activado a 715ºC durante 8 horas (en lugar de ser activado a 900ºC durante 6 horas). El catalizador B era idéntico al usado en el Ejemplo 2. En los Ejemplos 10 a 12 se añadió también TEAL, como un cocatalizador. En el Ejemplo 10 se depositó sobre catalizador A TEAL disuelto en heptano, en una cantidad correspondiente a una relación molar de TEAL/Cr= 0,5. En el Ejemplo

11 se añadió TEAL al catalizador B, el cual había sido impregnado con bis-ciclopentadienil-cromo, en una cantidad correspondiente a una relación molar de TEAL/Cr = 0,5. En el Ejemplo 12 se introdujo directamente en el reactor TEAL en una relación molar de TEAL/(cantidad total de cromo) = 0,8.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. Los Ejemplos 9 a 11, en los que la relación de catalizadores era A:B = 60:40, revelan que la adición de TEAL no incluye en el rendimiento del polímero, pero si aumenta el índice de fusión de los polietilenos obtenidos. Comparando los ejemplos 8, 12 y 9, en los que las relaciones en peso A:B eran 45:55, 55:45 y 60:40, respectivamente, se puede ver que en el Ejemplo 12, en el que se añadió TEAL, el rendimiento del polímero aumentó y que el polietileno obtenido tenía un mayor índice de fusión. El TEAL no tuvo una influencia negativa sobre el sistema catalítico usado en los Ejemplos 8 a 12.

Ejemplos 13 a 21

Se realizaron polimerizaciones en una planta piloto que comprendía un reactor continuo que tenía un lecho fluidizado (los principios del reactor se describen en el documento US 4.354.009, Union Carbide). Las condiciones de polimerización usadas se dan en la Tabla 4.

Se preparó catalizador A a partir de un precursor catalítico que comprendía un soporte de sílice (del tipo "Grace SP9-8110", de la compañía Grace GmbH, Worms, Alemania) que tenía un área superficial específica de aproximadamente 290 m^2/g, un volumen de poros de aproximadamente 1,4 cm^3/g, un contenido de cromo de aproximadamente 1,0% en peso y un diámetro medio de partículas de aproximadamente 45 μm. El catalizador se activó mediante un tratamiento térmico en aire seco a 750ºC durante 7 horas. Luego se sometió el catalizador a reducción durante 5 horas a 380ºC en nitrógeno que contenía 5% en volumen de CO (Ejemplos 14 a 19). En algunas de las polimerizaciones (Ejemplos 20 a 21) el catalizador se activó a temperaturas inferiores, es decir, a 585ºC durante 10 horas.

Se preparó catalizador B como se describe en el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1360 g de sílice y 1580 ml de cromoceno, y se continuó agitando durante 3,5 horas.

Se mezclaron previamente catalizadores A y B y luego se alimentó de forma continua el reactor con la mezcla. La cantidad de polímero que había en todo momento dentro del reactor era 50 a 60 kg. Cuando la reacción de polimerización hubo alcanzado un estado estable, se extrajeron muestras y se analizaron para determinar el contenido de cenizas. En un polímero el contenido de cenizas tiene correlación con la cantidad de catalizador contenido, dentro de los márgenes de los errores experimentales. De este modo, se puede usar esta correlación como una indicación de la eficiencia del catalizador en las reacciones de polimerización.

En la Tabla 5 se presentan los parámetros y los resultados experimentales. Los Ejemplos Comparativos 13 y 14 se refieren a polímeros obtenidos usando catalizador B solo y catalizador A solo, respectivamente. Los Ejemplos 15 a 19 revelan que se puede controlar el índice de fusión de un producto variando la relación entre catalizadores A y B. De los Ejemplos 17 y 20 se puede ver que una temperatura de activación inferior durante la preparación de catalizador A da lugar a un producto de menor índice de fusión.

Ejemplo 22

Se repitió la polimerización del Ejemplo 3, excepto que el catalizador usado comprendía 80% en peso de catalizador A y 20% en peso de catalizador B, y que además, se introdujeron 5 ml de hexeno en el reactor. La polimerización duró 77 minutos. El rendimiento del polímero fue 2796 g/g, es decir, de la misma magnitud que en el Ejemplo 3. La mezcla polímera producida tenía un índice de fusión de MI_2 = 0,03 g/10 min.

Ejemplo 23 (Ejemplo Comparativo)

Se realizaron polimerizaciones en la planta piloto usada en los Ejemplo 13 a 21. El catalizador de polimerización era un catalizador (A) que contenía cromato al cual se le había añadido una pequeña cantidad de un catalizador B que contenía cromoceno. Ambos componentes catalíticos, A y B, se prepararon según la técnica anterior.

Se preparó catalizador A activando un soporte de sílice de tipo "Grace 955" (de la compañía Grace GmbH, Alemania) a 600ºC en un lecho fluidizado, luego se formó una suspensión en pentano y, en condiciones inertes, se mezcló con cromato de bis-trifenilsililo y luego trietilaluminio. El sólido obtenido contenía 3,2% en peso de cromato y la relación Al/Cr era 6,3.

Se preparó catalizador B como en el Ejemplo 2, pero se usó cromato en lugar de cromoceno.

La mezcla de catalizadores resultante consistía en 630 g de catalizador A y 17 g de catalizador B (es decir, una relación en peso A:B = 97,4:2,6) mezclados en una atmósfera de nitrógeno seco.

El reactor se alimentó continuamente, a una presión de 1000 kPa, con etileno (C_2) combinado con hidrógeno (H_2) en una cantidad correspondiente a una relación de H_2/C_2 = 0,03. No se usó comonómero. También se alimentó el reactor continuamente con la mezcla de catalizadores. La temperatura del reactor era 100ºC, el tiempo de residencia aproximadamente 6 horas y el régimen de producción aproximadamente 10 kg/h. El polímero producido tenía una densidad de 957 kg/m^3 y índices de fusión MI_{21} = 182 y MI_5 = 11,5. El polímero tenía un contenido de cenizas de 1260 ppm.

Las polimerizaciones realizadas en idénticas condiciones con catalizador A solo y catalizador B solo dieron lugar a polímeros que tenían un contenido de ceniza de 300 ppm y 150 ppm, respectivamente. De este modo, un catalizador A común, al cual se le ha añadido una pequeña cantidad de catalizador B, presentará una actividad drásticamente reducida, como se demuestra por los contenidos de cenizas de los polímeros obtenidos.

En la Tabla 6 se comparan las propiedades de algunos polímeros seleccionados según la presente invención con resinas comercialmente disponibles destinadas al mismo uso final. Se puede ver que las composiciones polímeras según la presente invención tendrán mejores resistencias a fractura por estrés medioambiental (ESCR), lo que se demuestra por los períodos de tiempo mucho más largos transcurridos hasta que comienza a producirse fractura en comparación con las calidades de polietileno comerciales. También se incluyen valores calculados de resistencias a la fractura por estrés medioambiental normalizada. Los ensayos de fractura por estrés se finalizaron sistemáticamente después de 1000 horas de ensayo, y como consecuencia los valores calculados en los Ejemplos 17, 18 y para “Borealis 3416”, eran realmente mayores que las cifras dadas, como se indica en la tabla.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3

Ej.	Sistema catalítico	% en peso de cat. A	% en peso de cat. B	Tiempo min	Rendimiento de polímero g/g	MI_{21} g/10 min	Densidad kg/m^3
Comp. 4	A reducido	100	0	60	4380	5,2	949
Comp. 5	A sin reducir	100	0	69	3818	7,9	954
Ej. 6	A reducido + B	70	30	44	5627	10,5	955
Comp. 7	A sin reducir + B	70	30	60	1040	12,5	957

Tabla 4

Ej.	Catalizador		Tiempo de polimerización min	Rendimiento de polímero g/g	MI_2 (en polvo) g/10 min	MI_{21} (en polvo) g/10 min	$MI_{21/2}$	Densidad kg/m^3
	% A	% B						
8	45	55	64	1450	0,14	42	300	959
9	60	40	58	2385	0,018	4,1	227	950
10[3]	60	40	61	2553	0,08	26	325	955
11[4]	60	40	64	2577	0,05	6,8	136	952
12[2]	55	45	60	2462	0,5	85	170	957

2) TEAL sobre catalizador A, relación en moles TEAL/Cr = 0,5.

3) TEAL que alimenta al reactor, relación en moles TEAL/Cr total = 0,8.

4) TEAL añadido al catalizador B, relación en moles TEAL/Cr = 0,5.

Tabla 5

Ej.	Condiciones de polimerización							Propiedades del polímero				
	Catalizador		Temp. de polimeriza-ción ºC	Vel. de producción Kg/h	Etileno bar	Relación en moles $H_2/C_2=$	Relación en moles $C_6/C_2=$	Índice de fusión			Densidad kg/m^3	Cont. de ceni-zas ppm
	% A	% B						MI_2 g/10'	MI_{21} g/10'	$MI_{21/2}$		
Comp. 13	0	100	100	10	14	0,15	0,0042	484	-	-	964	185
Comp. 14	100	0	94	10	14	0,15	0,0065	-	1,1	-	945	100
15	50	50	99	8	9	0,148	0,0030	2	300	150	963	550
16	53	47	94	7	13	0,15	0,0063	-	10	-	954	230
17	53	47	98	9	13	0,19	0,0017	0,08	20	267	958	400
18	53	47	98	9	13	0,19	0,0017	0,08	20	267	958	400
19	58	42	99	11	14	0,15	0,0048	-	8,0	-	952	270
20	53	47	99	9	14	0,15	0,0032	-	4,0	-	953	180
21	71	29	99	11	14	0,13	0,0042	-	3,0	-	951	210

Tabla 6

Ejemplo	Catalizador		Viscosidad a 300 s^{-1} Pa.s	ESCR h	Hinchamiento de matriz	MI_2* g/10 min	MI_{21}* g/10 min	Densidad kg/m^3	ESCR normalizada h
	% A	% B							
8	45	55	558	224	3,19	0,08	26	961	966
12	55	45	536	133	3,06	0,08	29	960	427
17	53	47	640	>1000	s.d.	0,08	20	958	>824
18	53	47	590	>1000	s.d.	0,15	30	956	>459
19	58	42	911	>1000	s.d.	s.d.	6	952	s.d.
20	53	47	992	>1000	s.d.	s.d.	6	953	s.d.
Borealis 3416			706	>1000	3,12	0,24	25	958	>614
Stamylan 8621			728	150	3,55	0,19		957	269
Marlex 5502			623	44	3,42	0,35		955	161
Mobil HYA 600			733	115	3,60	0,20		957	266

s.d. = sin determinar

* medido con resina extruida/homogeneizada

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar etileno, opcionalmente con α-olefinas, para formar homopolímeros o copolímeros de etileno con una ancha distribución de pesos moleculares, **caracterizado** porque comprende las etapas de polimerizar 100 a 80% en peso de etileno y 0 a 20% en peso de comonómero en presencia de dos catalizadores A y B independientes que están simultáneamente presentes, y opcionalmente también un cocatalizador; dichos catalizadores y cocatalizador opcional se alimentan al mismo tiempo al reactor, o bien por separado o en forma de una mezcla, en la que

el catalizador A comprende óxido de cromo depositado en un soporte inorgánico, y el cromo tiene un número de oxidación predominantemente de dos, y dicho

catalizador B comprende un compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo hecho reaccionar con un soporte inorgánico, teniendo dicho compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo la fórmula general Ar-Cr-Ar', en la que Ar y Ar' se seleccionan de fluorenilo, indenilo y ciclopentadienilo, los cuales están opcionalmente sustituidos con al menos un grupo hidrocarbilo que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de O, N, S, P y B; y

donde el catalizador A representa 40 a 90% en peso y el catalizador B representa 60 a 10% en peso del sistema catalítico;

en condiciones de polimerización, por lo demás, bien conocidas.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado** porque el comonómero comprende al menos una α-olefina seleccionada de α-olefinas de fórmula CH_2=CHR, en la que R es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se realiza continuamente en un reactor, que está provisto opcionalmente de un reactor de prepolimerización.

4. El procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque hay presente hidrógeno durante la polimerización.

5. Un sistema catalítico para usar en el procedimiento de la reivindicación 1 para polimerizar etileno y α-olefinas para formar homopolímeros y copolímeros de etileno que tienen una ancha distribución de pesos moleculares, **caracterizado** porque comprende dos catalizadores independientes A y B, el que dicho

catalizador A comprende óxido de cromo depositado en un soporte inorgánico, y el cromo está en un estado de oxidación de predominantemente dos, y dicho

catalizador B comprende un compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo que se ha hecho reaccionar con un soporte inorgánico, teniendo dicho compuesto de bis-ciclopentadienil-cromo la fórmula general Ar-Cr-Ar', en la que Ar y Ar' se seleccionan de fluorenilo, indenilo y ciclopentadienilo, los cuales están opcionalmente sustituidos con al menos uno o más grupos hidrocarbilo que pueden contener al menos un heteroátomo seleccionado de O, N, S, P y B;

donde el catalizador A representa 40 a 90% en peso y el catalizador B representa 60 a 10% en peso del sistema catalítico.

6. El sistema catalítico según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dichos soportes inorgánicos se seleccionan de sílice y sílice/alúmina.

7. El sistema catalítico según la reivindicación 5 ó 6, donde dicho catalizador A contiene de 0,1 a 2% en peso de cromo.

8. El sistema catalítico según las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque menos de 50% en peso del cromo contenido en dicho catalizador A tiene un estado de oxidación superior a 2.

9. El sistema catalítico según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicho catalizador A representa 40 a 90% en peso y dicho catalizador B representa 60 a 20% en peso de dicho sistema catalítico.

10. El sistema catalítico según las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** porque dicho catalizador A y/o dicho catalizador B comprenden además un cocatalizador seleccionado de dietilmagnesio, dietilzinc, trietilaluminio y trietilboro.

11. El sistema catalítico según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicho cocatalizador es trietilaluminio.

12. Una composición polímera que consiste en homopolímeros o copolímeros de etileno que tienen una ancha distribución de pesos moleculares, obtenida mediante el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizada** por ser una mezcla íntima de dos componentes polímeros, en la que

(a) de 40 a 80% en peso de la cantidad total de la composición polímera está hecha de un polietileno que tiene $MI_{21} < 5$ y $M_w/M_n > 15$, y

(b) 60-20% en peso de la composición polímera está hecha de un polietileno que tiene $MI_2 > 300$, donde dicho polietileno contiene ramificaciones laterales de alquilo, donde dicho alquilo es etilo o alquilo superior, en una cantidad inferior a 20% del número de correspondientes ramificaciones laterales en dicho componente polímero a).

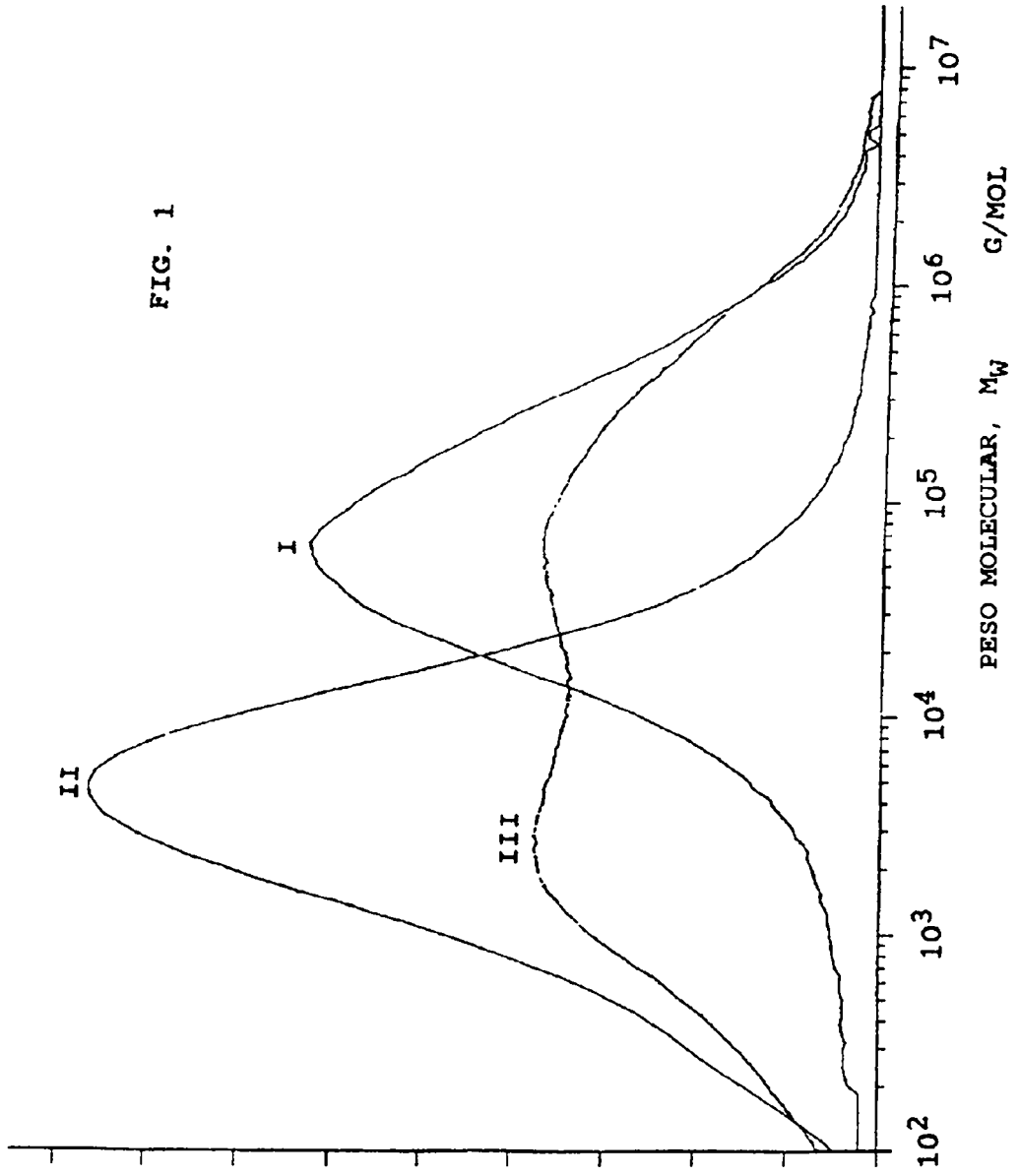
13. Una composición polímera según la reivindicación 12, que consiste en un copolímero de etileno, **caracterizada** porque tiene propiedades de flujo representadas por una relación $MI_{21}/MI_2 > 120$, un valor de resistencia a la fractura por estrés medioambiental (ESCR) normalizada de al menos 450 horas cuando la viscosidad de la masa fundida medida a 190ºC y un régimen de cizalladura de 300 s^{-1} (η_{300}) está dentro del intervalo de 500 y 750 Pa·s, y que tiene una densidad comprendida en el intervalo entre las densidades que dan lugar a un tiempo de fallo comprendido en el intervalo de 200 h a 1000 h cuando el valor de ESCR normalizada es 700 h.

14. Una composición polímera según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizada** porque tiene propiedades de flujo representadas por $MI_{21}/MI_2 > 200$.

15. Una composición polímera según las reivindicaciones 13 ó 145, **caracterizada** porque tiene una resistencia a la fractura por estrés medioambiental (ESCR) normalizada de al menos 800 horas.

16. Una composición polímera según la reivindicación 13 ó 15, **caracterizada** porque no presenta defectos de flujo del tipo “parada, deslizamiento” cuando se extruye a través de una matriz capilar estandarizada que tiene una relación longitud/diámetro comprendida en el intervalo de 5 a 30.

FIG. 1



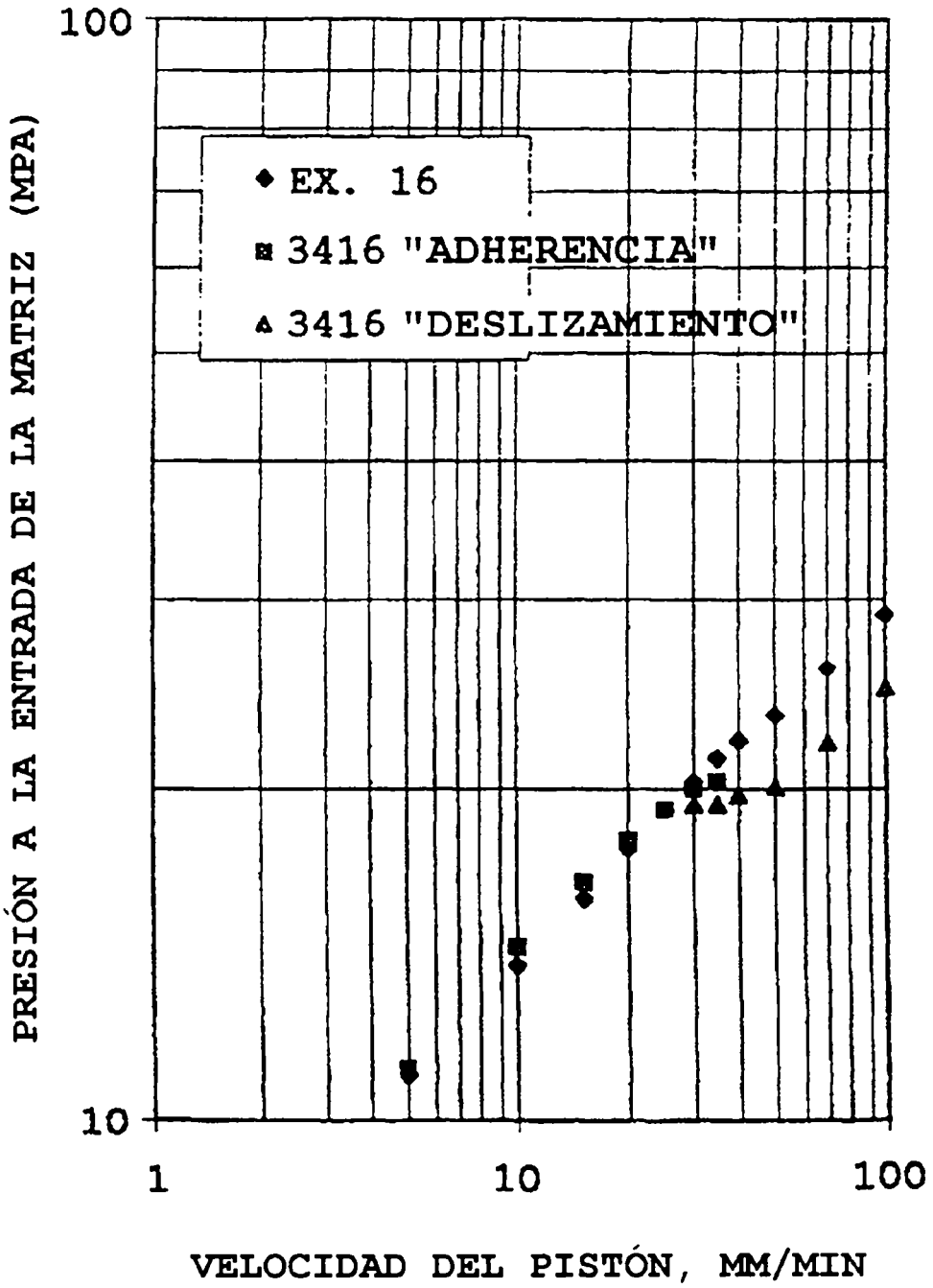

100
10
1
10
100
PRESIÓN A LA ENTRADA DE LA MATRIZ (MPA)
VELOCIDAD DEL PISTÓN, MM/MIN
EX. 16
3416 "ADHERENCIA"
3416 "DESLIZAMIENTO"

FIG. 2

FIG. 3

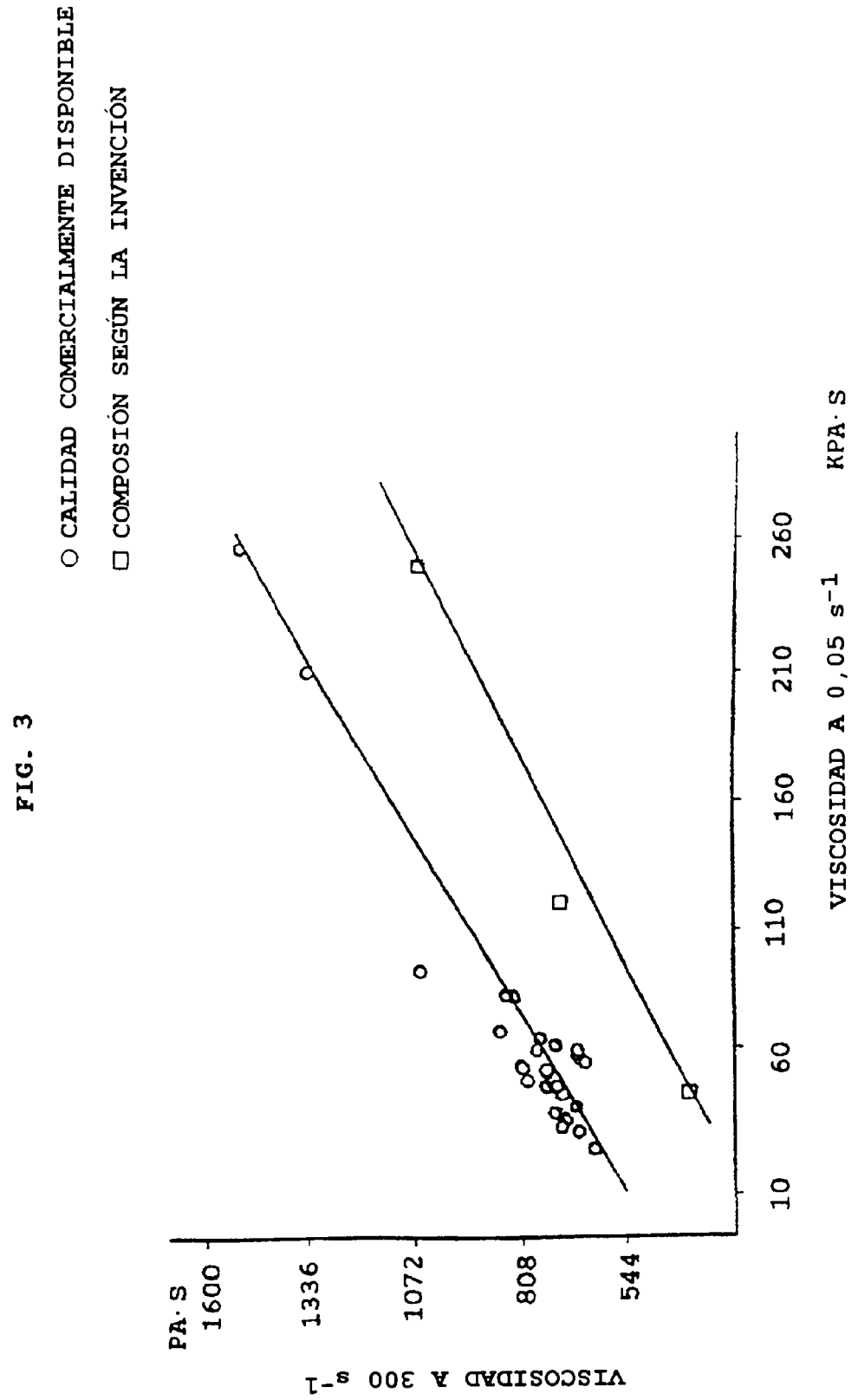
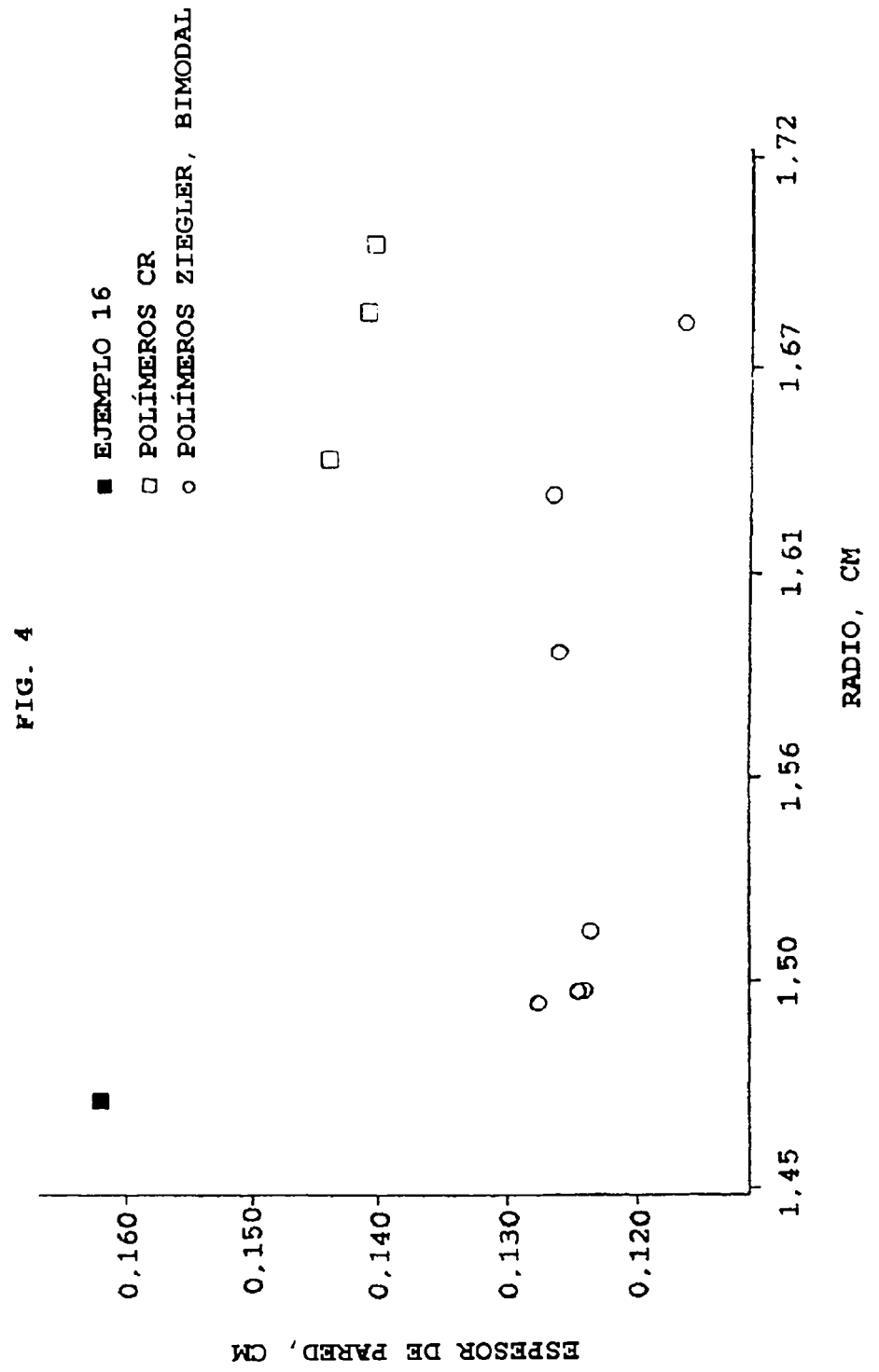

○ CALIDAD COMERCIALMENTE DISPONIBLE
□ COMPOSICIÓN SEGÚN LA INVENCIÓN
VISCOSIDAD A 300 s-1
PA·S
1600
1336
1072
808
544
10
60
110
160
210
260
VISCOSIDAD A 0,05 s-1
KPA·S

FIG. 4


■ EJEMPLO 16
□ POLÍMEROS CR
○ POLÍMEROS ZIEGLER, BIMODAL
ESPESOR DE PARED, CM
0,160
0,150
0,140
0,130
0,120
1,45
1,50
1,56
1,61
1,67
1,72
RADIO, CM

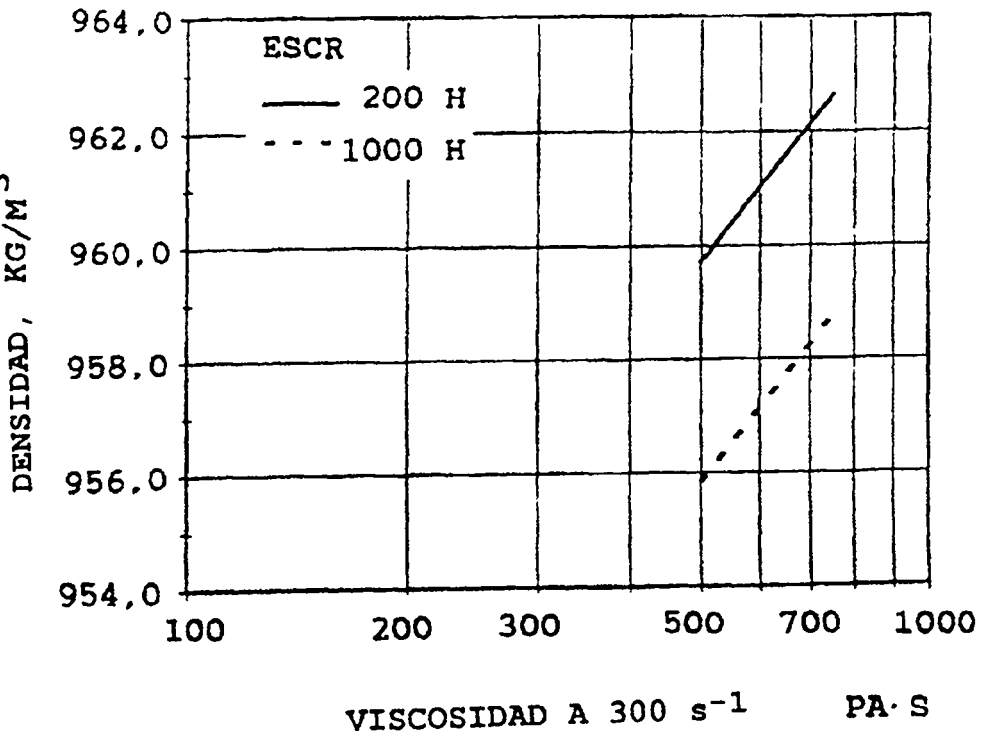

964,0
962,0
960,0
958,0
956,0
954,0
ESCR
200 H
1000 H
DENSIDAD, KG/M3
100
200
300
500
700
1000
VISCOSIDAD A 300 s-1
PA·S

FIG. 5