



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 316 478**

⑤1 Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **01973279 .1**

⑨6 Fecha de presentación : **15.10.2001**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1448632**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

⑤4 Título: **Polietilenos de baja densidad lineales con alta resistencia a fusión y alta proporción de índice de fusión.**

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: **Univation Technologies L.L.C.**
Suite 1950, 5555 San Felipe
Houston, Texas 77056, US

⑦2 Inventor/es: **Dekmezian, Armenag, Hagop y**
Merrill, Natalie, Ann

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Polietilenos de baja densidad lineales con alta resistencia a fusión y alta proporción de índice de fusión.

Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a polietilenos de baja densidad lineales que tienen un alto índice de fusión (MI), una alta proporción de índice de fusión (MIR) y una alta resistencia a fusión (MS). Estos polietilenos se pueden producir en un proceso en fase gaseosa utilizando una mezcla de catalizadores de metaloceno soportados.

Desde la llegada del polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), estos polímeros lineales han beneficiado a sus usuarios con propiedades físicas y mecánicas adecuadas para aplicaciones tales como piezas moldeadas, espumas y películas.

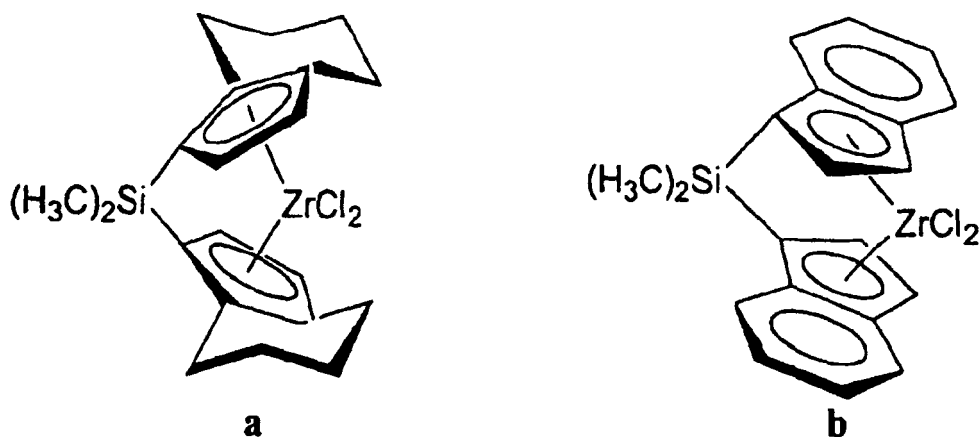
Todos los polímeros lineales convencionales tienen inconvenientes en lo que respecta al procesado en estado fundido, especialmente para la producción de películas, lo que puede dificultar su utilización. Estos inconvenientes son: (1) ausencia general de resistencia a fusión que puede manifestarse en sí misma por estabilidad de burbuja durante el proceso de soplado de película o por levantado y tejido de borde en películas moldeadas; y (2) una baja o nula respuesta de viscosidad a cizalla; esto último puede manifestarse por sí mismo por una mayor viscosidad de fusión que conduce a cargas de motor y requisitos de par motor mayores e indeseables para las extrusoras.

Para mitigar estos inconvenientes, los procesadores durante décadas han recurrido a mezclar polímeros ramificados tales como el polietileno de baja densidad (LDPE) producido en el proceso de alta presión convencional y convertirlo en el LLDPE. Sin embargo, dichas acciones post-reactor pueden añadirse al coste así como disminuir alguna de las mejoras en las propiedades físicas más deseables asociadas con LLDPE tales como propiedades de resistencia.

Hay una necesidad comercial por lo tanto de LLDPE que tenga una resistencia fusión mejorada y una reducción de cizalla mejorada como respuesta a la cizalla aplicada y que mantenga buenas propiedades físicas y mecánicas.

Se ha descubierto que un LLDPE sustancialmente no mezclado de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha, pueda tener una alta resistencia a fusión, confiriendo generalmente una buena estabilidad de burbuja durante el procesado de fusión de estos polietilenos en procesos de película soplada, un alto índice de fusión (MI) y alta MIR, generalmente indicativa de un grado relativamente alto de reducción de cizalla, indicando ambos parámetros una procesabilidad direccionalmente mejorada.

Este LLDPE sustancialmente no mezclado puede prepararse mediante una polimerización en fase gaseosa de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 3. La polimerización puede catalizarse mediante una combinación de catalizador de metaloceno soportado. El catalizador soportado incluirá los metalocenos:



Los anillos de indenilo o tetrahidroindenilo (THI) pueden estar sustituidos. Los sustituyentes pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados de uno a veinte carbonos de longitud, siloxi y sus derivados, fenilo y sus derivados o cualquier grupo sustituyente que de un sistema catalítico activo.

Los dos componentes de metaloceno pueden situarse en soportes diferentes e inyectarse por separado al reactor o como alternativa pueden “suministrarse complementariamente” (es decir, los dos componentes de metaloceno soportados por separado se introducen en el reactor o reactores como una mezcla o combinación) o los dos componentes de metaloceno pueden “co-depositarse” (es decir, formarse poniendo cada uno en el mismo soporte). Los materiales de soporte son sílices inorgánicas y materiales de óxido inorgánico, incluyendo óxidos metálicos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. En otra realización los materiales de soporte catalítico incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina y mezclas de los mismos. El soporte del catalizador de esta invención tiene un área superficial en el intervalo de 10-700 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,1-4,0 cc/g y un tamaño de partícula medio en el intervalo de 10-500 μ m. Otras realizaciones de la invención incluyen la proporción de dos metalocenos a:b en el intervalo de 90:10 - 10:90 en

ES 2 316 478 T3

un proceso de polimerización. El sistema catalítico puede activarse por cualquier medio conocido por los especialistas en la técnica tal como utilizando metilalumoxanos, alquil aluminios y mezclas de los mismos, aniones que no son de coordinación o activadores mixtos.

- 5 Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor en referencia a la siguiente descripción y a las reivindicaciones anexas y los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 muestra GPC/DRI/MALLS de un polietileno producido usando el metalloceno mixto de las realizaciones de nuestra invención, se compara con el de a o b solo, ambos respecto a un patrón lineal, ECD-103 (disponible en
10 ExxonMobil Chemical Co, Houston, TX).

La Figura 2 es una representación de la resistencia a fusión como un función de MI para metallocenos mixtos a) + b).

- 15 La Figura 3 es una representación de la resistencia a fusión como una función de MIR para metallocenos mixtos a) + b).

Se contempla un amplio intervalo de zirconocenos. El zirconoceno es un metalloceno enlazado que tiene un sistema de ligando de tetrahidroindolenilo (THI). El zirconoceno b es similar al a excepto por el sistema de ligando que
20 consiste en un sistema de anillo de indenilo. Cada uno o ambos componentes de metalloceno pueden estar sustituidos. Los sustituyentes pueden ser independientemente grupos alquilo lineales o ramificados de uno a 20 carbonos de longitud, grupos que contienen silicio sustituyentes de hidrocarbilo halogenado, fenilo y sus derivados o cualquier grupo que contenga nitrógeno, fósforo, boro, azufre que produzca un sistema catalítico activo. Las realizaciones de nuestra invención incluyen una mezcla de dicloruro de dimetilsilil bis(tetrahidro-1-indenil)zirconio y dicloruro de rac-
25 dimetilsilil bis(1-indenil)zirconio.

Los zirconocenos se ponen sobre el soporte. Los soportes pueden ser orgánicos o inorgánicos.

- Los soportes orgánicos pueden ser partículas poliméricas finamente divididas, polietileno y/o poliestireno, materiales de soporte resinosos alternativos tales como poliestireno o copolímeros de poliestireno y divinil benceno o
30 compuestos poliméricos o mezclas de los mismos.

Un soporte inorgánico puede ser uno o más de sílice, arcillas o combinaciones de los mismos. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente los términos “vehículo” o “soporte” son intercambiables y pueden ser cualquier
35 material de soporte, un material de soporte poroso tal como por ejemplo talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, por ejemplo cloruro de magnesio y materiales de soporte resinoso tales como poliestireno o copolímeros de poliestireno y divinil benceno o compuestos poliméricos o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos.

- Los materiales de soporte pueden ser materiales de óxido inorgánico, incluyendo óxidos metálicos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los materiales de soporte catalítico incluyen sílice, silicatos (incluyendo zeolitas), alúmina, óxidos compuestos y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que pueden emplearse solos o en combinación con la sílice incluyen alúmina o sílice-alúmina y magnesia, titania o zirconia.

- El soporte del catalizador de esta invención tiene un área superficial en el intervalo de 10-700 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,1-4,0 cc/g y un tamaño de partícula medio en el intervalo de 10-500 μm. El área superficial está en el intervalo de 50-500 m²/g, un volumen de poros de 0,5-3,5 cc/g y un tamaño de partícula medio de 20-200 μm. El intervalo de área superficial es de 100-400 m²/g, el volumen de poros de 0,8-3,0 cc/g y un tamaño de partícula medio de 20-100 μm. El tamaño de poro medio del vehículo de la invención típicamente tiene un tamaño de
50 poro en el intervalo de 1 a 100 nm (10-1000 Å) o de 5 a 50 nm (50-500 Å) o de 7,5 a 35 nm (75-350 Å).

Los zirconocenos pueden ponerse en un solo soporte (co-depositarse) o cada zirconoceno se pone por separado en partículas de soportes diferentes en dos operaciones diferentes. Las partículas de soporte pueden tener la misma composición y distribución de tamaño de partícula o, como alternativa, pueden tener diferentes composiciones y/o
55 distribuciones del tamaño de partícula.

- a) y b) soportados por separados pueden mezclarse (por ejemplo usando un dispositivo de mezcla antes de la inyección) en el reactor (“premezclado”) o como alternativa pueden inyectarse por separado y mezclarse después de la entrada en el reactor o pueden usarse ambas técnicas. En una realización alternativa, los catalizadores en un modo
60 no soportado pueden mezclarse y después atomizarse en un reactor o pueden atomizarse por separado en un reactor.

La proporción de a) a b) puede ser de 90:10 - 10:90, ó 80:20 - 20:80 ó 75:25 ó 25:75 ó 60:40 - 40:60 ó 50:50.

- Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y reivindicaciones adjuntas los términos “co-catalizadores” y
65 “activadores” se usan de forma intercambiable y se definen como cualquier compuesto o componente que pueda activar un compuesto de metalloceno como se ha definido anteriormente, por ejemplo un ácido de Lewis o un activador iónico que no es de coordinación o un activador ionizante o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalítico de metalloceno neutro en un catión de metalloceno activo. Dentro del alcance de esta invención está el uso

ES 2 316 478 T3

de alumoxano como activador y/o el uso de activadores ionizantes en neutros o iónicos tales como tris(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro.

Hay diversos métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitantes se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 4.665.208; 4.952.540; 5.091.352; 5.206.199, 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.308.815; 5.329.032; 4.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031; 5.391.793; 5.391.529 y en los documentos EP-A-0 561 476; EP-B1-0 279 586; EP-a- 0 594-218 y WO 94/10180.

Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado aunque no coordinado o sólo coordinado de forma leve con el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos se describen en los documentos EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y Patentes de Estados Unidos N° 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.387.568 y 5.384.299. Las combinaciones de activadores se contemplan también en la invención por ejemplo en los documentos WO 94/07928 y WO 95/14044 y en las Patentes de Estados Unidos N° 5.153.157 y 5.453.410.

En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización que implica la polimerización de uno o más monómero o monómeros, incluyendo etileno solo o en combinación con uno o más monómero o monómeros lineales o ramificados que tiene de 3 a 30 átomos de carbono o de 3 a 12 átomos de carbono o de 4 a 8 átomos de carbono. El proceso es particularmente muy adecuado para las reacciones de copolimerización que implica la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los monómeros, por ejemplo monómeros de alfa-olefina o propileno, buteno-1, penteno-1, 3- o 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeto-1, deceno-1, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas no sustituidas o sustituidas tales como ciclopenteno, norbornenos y ciclohexeno o una combinación de los mismos. Otros monómeros para usar con etileno pueden incluir diolefinas tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, norbornadieno, y otros monómeros insaturados. Pueden usarse también alfa-olefinas superiores y polienos o macrómeros (es decir, macro-monómeros reactivos que tienen cadenas finales terminales en vinilo). El comonómero puede ser una alfa olefina que tenga de 3 a 15 átomos de carbono o de 4 a 12 átomos de carbono de 4 a 10 átomos de carbono.

En otra realización, el etileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes para formar un terpolímero, los comonómeros pueden ser una combinación de monómeros, monómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 10 átomos de carbono o de 3 a 8 átomos de carbono opcionalmente con al menos un monómero de dieno. Los terpolímeros incluyen combinaciones tales como etileno/butano-1/hexano-1, etileno/propileno/butano-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno/propileno/diolefinas cíclicas incluyendo aunque sin limitación etileno/propileno/norbornadieno o etileno/propileno/1,9-decadieno.

Los polietilenos que pueden producirse a partir de los metalocenos mixtos analizados anteriormente tienen propiedades sorprendentes inesperadas. Estas propiedades son más sorprendentes cuando los dos metalocenos se soportan por separado después de mezclar antes de catalizar la reacción entre el etileno y una o más α -olefinas. Estas propiedades son incluso más sorprendentes cuando los metalocenos se depositan sobre un soporte antes de catalizar la reacción entre etileno y una o más α -olefinas.

Entre estas propiedades que son sorprendentes hay una resistencia a fusión y MIR.

El componente catalítico a), cuando se activa con MAO en una reacción en fase gas, suministra un equilibrio de resistencia a fusión/MIR de 4,2 cN/47 para un polímero que tiene un índice de fusión (MI) de 0,58. El componente catalítico b) cuando se activa con MAO en las mismas condiciones de polimerización suministra un equilibrio de resistencia a fusión/MIR de 10,2 cN/115 para un polímero que tiene un MI de 0,25 (véase la Tabla 3).

Para un sistema catalítico co-depositado 50/50 (ambos a) y b) en el mismo soporte) la resistencia a fusión era de 11,6 cN. Véase la Tabla 2, Ensayo N° 014. Sin embargo, como puede observarse a partir de los datos en la Tabla 2, la resistencia a fusión de una mezcla catalítica 50/50, con a) y b) soportados por separado en diferentes partículas de soporte, está sobre 18 cN, mayor que la esperada para una combinación lineal de las dos resistencias a fusión. Esta potenciación es aún más sorprendente cuando se considera el hecho de que el MI del polímero usando la última técnica estaba en el intervalo 1,07-1,50, mucho mayor que el MI de los polímeros individuales. Generalmente, cuanto mayor sea el MI menor será la resistencia a fusión. La MIR de la muestra se midió que era de 74,4.

Como los LDPE ("polietilenos de baja densidad", por ejemplo, homopolímero de polietileno ramificado de cadena larga iniciado por radicales libres a alta presión y copolímero de etileno/acetato de vinilo) se mezclan típicamente con LLDPE para mejorar la resistencia a fusión y la respuesta de viscosidad a cizalla (donde el último parámetro se describe por MIR), estas mezclas más a menudo está en un intervalo del 10-40% de la inclusión de LDPE, más probablemente el 20-30%. Los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención están sustancialmente sin mezclar.

Por "sustancialmente sin mezclar" o "sustancialmente no mezclado" pretendemos que los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención tengan menos del 10% en peso o preferiblemente menos del 5% en peso o menos del 3% en peso o el 0% en peso de un polímero separado ramificado por ejemplo LDPE.

Los adyuvantes de procesamiento habituales y otros aditivos no se incluyen en este análisis de los componentes de mezcla. Dichos adyuvantes y aditivos incluyen, aunque sin limitación, antioxidantes, antiozonantes, adyuvantes de procesamiento, agentes de deslizamiento, antibloqueo, antinebulización o antiestáticos, colorantes.

ES 2 316 478 T3

Las densidades de los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención serán de 0,910-0,965 g/cm³ o 0,915-0,960 g/cm³ o 0,915-0,950 g/cm³ o 0,915-0,940 g/cm³ o 0,915-0,930 g/cm³.

Los índices de fusión de los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención, según se mide por ASTM D-1238 Condición E, estarán en el intervalo de 0,15-15 dg/min o 0,1-10 dg/min o 0,1-5 dg/min o 0,1-3 g/10 min.

Las proporciones de índice de fusión (MIR, I₂₁/I₂), como se define por ASTM D1238 Condición E estarán en el intervalo de 30-120 ó 40-120 ó 40-100 ó 45-100 ó 50-90 ó 50-85 o 50-75. La MIR en estos intervalos se aproxima a la del grado de extrusión de película de LLDPE y es indicativa de la reducción de viscosidad como respuesta a cizalla. Los LLDPE generalmente tienen una respuesta casi nula o no responden a cizalla en su viscosidad. Debido a una resistencia a "reducción de cizalla", los LLDPE son típicamente más difíciles de procesar, lo que se manifiesta generalmente como un requisito más potente durante la extrusión en estado fundido.

La resistencia a fusión de los polímeros de las realizaciones en nuestra invención como se mide por el método descrito en la sección experimental estará en el intervalo de 5-20 ó 6-20 ó 7-20 ó 8-20 ó 10-20 centiNewtons (cN). De nuevo, este intervalo es descriptivo de la resistencia a fusión de LDPE.

El índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención estará en el intervalo del 60-80% o del 60-78%. La medición del CDBI se determina por la técnica conocida como fraccionamiento de elución de elevación de temperatura (TREF) para aislar fracciones individuales de una muestra de copolímero. La técnica se describe en J. Poly. Sci. Phys. Ed., Vol. 20, Pg. 411 (1982) y en la Patente de Estados Unidos N° 5.008.204. El CDBI debe ser > 40% o > 50% o > 60%.

La distribución del peso molecular (DPM) o el índice de polidispersidad (PDI) caracterizado también por Pm/Mn de los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención generalmente será de ≤ 4,5 o ≤ 3,5 o ≤ 2,5.

Se cree que los LLDPE de las realizaciones de nuestra invención encontrarán aplicación en películas, artículos moldeados tales como tapas para envases, objetos termoformados o de espuma.

Para los propósitos de esta invención, la cantidad de ramificación se determina usando un índice de ramificación medio en peso g del polietileno ramificado. El índice de ramificación g se define como:

$$g = [Rg]_{\text{ram}}^2 / [Rg]_{\text{lin}}^2$$

"Rg" significa Radio de Giro y se mide usando un Equipo de Dispersión de Luz Láser Multiangular (MALLS). "[Rg]_{ram}" es el Radio de Giro de la muestra de polímero ramificado "[Rg]_{lin}" es el Radio de Giro para una Muestra de Polímero Lineal. Se sabe bien en la técnica que al disminuir el valor de g, aumenta la ramificación.

La ramificación de cadena larga se deduce cuando el radio de giro del polímero se desvía respecto al medido para un polímero lineal. El nivel de desviación medio se calcula a partir de datos cromatografía de permeación en gel (GPC)/DRI/MALLS usando el procedimiento descrito a continuación (DRI significa detector de Índice de Refracción Diferencial que detecta la masa de polímero que pasa a través de la columna de GPC). En primer lugar, los datos de GPC/DRI/MALLS se usaron para obtener los pesos moleculares medios (P_m/M_w) y el radio de giro del polímero que da un peso molecular absoluto. Para polímeros de polietileno, la medición MALLS de Rg es particularmente sensible en el intervalo de 100.000 gramos/mol a aproximadamente 2.000.000 millones de gramos/mol. Por esta razón, los datos se truncaron entonces fuera de este intervalo.

Los GPC/DRI/MALLS de un polietileno producido usando el metalloceno mixto de las realizaciones de nuestra invención se compara con el de a o b solo, ambos relativos a un patrón lineal ECD-103 (disponible en ExxonMobil Chemical Co. Houston, TX). Esto se muestra en la Figura 1. La línea de puntos en la parte superior de cada gráfico representa el g teórico para un polímero perfectamente lineal. Cualquier desviación de esta línea indica ramificación, que típicamente aumenta al aumentar el peso molecular. En estos ejemplos a) sólo muestra una ligera desviación respecto a la línea de referencia de g = 1,0, mientras que b) sólo y (a + b mezclado) muestran grandes desviaciones respecto a la línea de referencia. Los valores de g medio en peso entre <g>_w y promedio-z <g>_z, se muestran en la tabla a continuación. La sorprendente observación es que los valores de g observados en el caso de (a + b mezclado) es aproximadamente el 30% mayor que lo que sería de esperar a partir de un efecto aditivo sencillo.

	<g> _w	<g> _z
a solo	0,96	0,942
b solo	0,566	0,44
(a + b) mezclado	0,687	0,652

En la Figura 1 se muestran también las variaciones de los Radios de Giro para los tres casos. La línea recta dibujada desde la esquina inferior izquierda hasta la esquina superior derecha representa el radio de giro para una cadena lineal ideal. Cualquier desviación respecto a la misma indica ramificación. El polímero producido a partir de a) solo muestra una desviación ligera aunque detectable respecto al patrón lineal mientras que los otros dos casos muestran grandes desviaciones. La observación sorprendente es que el patrón de Radio de Giro observado en el caso de (a) + b) mezclado es bastante similar al caso de b) solo a pesar del hecho de que el catalizador mixto contiene sólo la mitad del componente b). El polímero catalítico de metalloceno mixto soportado por separado muestra una desviación mucho mayor respecto al patrón lineal indicando enriquecimiento del polímero con aproximadamente tanto como dos veces de especies ramificada respecto a a) o b) solo. La naturaleza exacta de estas especies ramificadas a las colas de alto peso molecular no se conoce bien.

La Figura 2 es una representación de la resistencia a fusión como una función de MI para metallocenos mixtos a) + b). Hay dos conjuntos de puntos en la línea de metalloceno mixto: uno es para la mezcla (a) + b)) que está en el intervalo 1-2 MI, el otro para (a + b) co-depositado y está en intervalo 2-5 MI. Para comparación, las líneas de LDPE y LLDPE lineal se muestran también junto con el rendimiento de una mezcla de LLDPE y combinaciones (estadística). Las mezclas combinadas se describieron en el documento WO 98/34985 (Patente de Estados Unidos N° 6.114.475).

La Figura 3 es similar a la Figura 2 excepto que el eje de MI está sustituido por MIR. La caja rectangular representa un intervalo de polímero LDPE típico y está destinada únicamente a propósitos de comparación. Obsérvese que la mezcla (a) + b)) da una mayor respuesta de MIR/resistencia a fusión que el caso de (a) + b)) co-depositado.

Parte experimental

Los polímeros de las realizaciones se prepararon en ensayos de laboratorio en fase gaseosa de etileno y etileno/butano utilizando un reactor autoclave de dos litros equipado con un impulsor de anclaje y camisa calefactora. Se usó cloruro sódico como lecho fluidizado en el reactor y se retiró por disolución y a menudo con re-precipitación posterior del polímero. La sal se preparó por deshidratación a 450°C en nitrógeno durante varios días. La presión del reactor se leyó en un calibre de presión en lugar de la absoluta y se midió usando un transductor de presión Sensotech.

Los metallocenos se pre-contactaron con metilalumoxano y se soportaron sobre sílice usando el método de preparación descrito en la Patente de Estados Unidos N° 5.863.853. La preparación se calculó de manera que el catalizador se depositó sobre el soporte usando sólo el disolvente suficiente para llenar los poros del soporte. Usando este humedecimiento mínimo, se redujo tanto el tiempo de secado como la cantidad de disolvente requerida. El metalloceno y metilalumoxano (MAO) se pre-contactaron en tolueno antes de introducir el material de soporte de sílice y mezclar. La retirada del disolvente al vacío continuó hasta sequedad constante (hasta que no ocurrió una pérdida de peso adicional).

Materiales: sílice MS984m, 1,6 ml/g de volumen de poro, W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland (Davison Chemical Co) calentado previamente a 600°C en atmósfera de nitrógeno. Se usó dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidro-1-indenil)zirconio según lo suministró Albemarle, y dicloruro de rac-dimetilsililbis(1-indenil)zirconio según lo suministró Boulder Scientific Corporation (BSC). El metilalumoxano en forma de solución al treinta por ciento en peso de MAO transparente en tolueno lo suministró Ethyl Corporation, Baton, Rouge, Louisiana.

Dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidro-1-indenil)zirconio (0,001 moles, peso fórmula (PF) 456,67, 0,45 g) y dicloruro de rac-dimetilsililbis(1-indenil)zirconio (BSC-326, 0,448 g, PF 448,57 g, 0,001 moles) haciendo un total 0,90 g, 0,002 moles, para 0,18 g de Zr, más 38,7 g de MAO (al 30% en tolueno, que representa 11,6 g de MAO a 58 g/mol, y 5,4 g de Al), y 41,6 g de tolueno seco se usaron para una preparación típica. Los catalizadores de zirconio a diversas proporciones peso/peso se disolvieron simultáneamente en tolueno y se pre-contactaron con MAO y se dejaron sedimentar durante 30 minutos para activarlos. Se añadieron 30 g de sílice y se mezclaron con una espátula. El disolvente se evaporó al vacío y después de alcanzar un peso constante se aisló un catalizador soportado en polvo que fluía libremente seco.

Los ensayos de polimerización se realizaron en el reactor autoclave de dos litros equipado con un impulsor de anclaje, una camisa de agua externa para control de temperatura, un suministro regulado de nitrógeno seco, etileno o una mezcla de etileno/butano, y puertos en el reactor para introducir un lecho de siembra, absorbedor, otros comonomeros, hidrógeno y catalizador soportado. El reactor se secó y se desgasificó a 140°C en una atmósfera de nitrógeno durante un mínimo de una hora antes de su uso. Un ensayo típico consistía en introducir 200 g de cloruro sódico seco y 0,2 ml de trietilaluminio (TEAL, al 25% en moles en heptano) al reactor y calentar el reactor a 100°C. El reactor se purgó después y se purgaron 0,0056 MPa (0,8 psi) de nitrógeno a través del mismo. Después de 5 minutos, el nitrógeno y la salida del reactor se sellaron y el catalizador soportado, 500 mg preparado como se indica a continuación, se presurizó en el reactor en atmósfera de nitrógeno. Después 0,28 mPa manométrico (40 psig) de etileno se presurizaron durante el ensayo. La reacción de polimerización se limitó a 60 minutos. La purga y refrigeración rápida del sistema inactiva la reacción. El catalizador se desactivó por exposición al aire y los contenidos del reactor se vertieron en agua destilada para disolver el lecho de siembra. El polietileno se recuperó por filtración y se enjuagó haciendo pasar tolueno, hexano y metanol a temperatura ambiente a través de un embudo Buchner que contenía el polímero.

ES 2 316 478 T3

Los polímeros de las realizaciones se prepararon en una polimerización en fase gaseosa en condiciones estándar. La actividad del catalizador se definió como kilogramos de polímero producido (rendimiento seco de producto polimérico aislado) por mol de zirconoceno por hora. La actividad del catalizador de laboratorio se esperaba que fuese menor que las actividades medidas a escala piloto o productividades debido a la termodinámica de la escala y a la mejora en la proporción de superficie a volumen a mayor escala. El comportamiento de peso molecular era importante para definir un catalizador y proceso para los polietilenos de formación de película. En primer lugar, el polímero debe ser de un peso molecular razonable para procesarlo fácilmente en películas y, en segundo lugar, la ramificación de cadena larga que se sabe que mejora la procesabilidad, puede disminuirse para un sistema catalítico dado en presencia de hidrógeno. Por lo tanto, un sistema que requiere un mínimo de hidrógeno para conseguir pesos moleculares adecuados para aplicaciones de película puede ser deseable. Las condiciones de proceso, según se desarrolló en un trabajo anterior, se ensayaron a una temperatura y presión viable comercialmente.

TABLA 1

Comparaciones de catalizador para LCB PE¹: Reactor de laboratorio en fase gas a 85°C y 0,7 MPa (100 psi)

Metaloceno	Número de ensayo	Monómero	Pm, k	DPM	Actividad	Pseudo R1
b)	7-080	C ₂	143	4,5	1434	0,75
	8-079	C ₂ /C ₄	104	6,1	2087 ²	
a)	11-115	C ₂	57	3,8	1305	1,93
	12 126	C ₂ /C ₄	93	5,9	471	

¹Sumario de mejores resultados en aproximadamente 35 ensayos.

²El catalizador **b)** mostraba las mayores actividades para copolimerización

La resistencia a fusión (MS) se midió usando un Goettfert Rheotens unido a un reómetro capilar Instron. Para este ensayo, el polímero fundido se extruye a través de un capilar con un radio de 0,007633 cm y una proporción de aspecto (longitud capilar/radio capilar) de 33,531 a una velocidad en émbolo constante. Por lo tanto, el fundido polimérico se somete a una velocidad de cizalla de pared aparente constante. El fundido extruido se estira posteriormente mediante un par de ruedas dentadas que tienen radios de 1,91 cm a una distancia (H) de la salida capilar. La velocidad rotacional de la rueda se aumenta linealmente con el tiempo mientras que se controla la fuerza hacia abajo de extracción (F). La resistencia a fusión se presenta como la fuerza hacia abajo de extracción (cN) cuando se rompe la hebra. Las siguientes condiciones se usaron en las mediciones de resistencia a fusión: temperatura = 190°C; velocidad del émbolo = 0,127 cm/s; aceleración de la rueda = 2,4 cm/s/s; radio del capilar = 0,076327 cm; longitud del capilar = 2,5593 cm; radio del tambor = 0,47625; y radio de la rueda = 1,91 cm.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2: Ensayos de Laboratorio con catalizador en fase gas soportado activado por MAO†

Nº de ensayo	Cantidad de catalizador, mg	Temp. °C	MPa (Psi), Etileno	Rendimiento, gramos	Act. KgP/molIM	RMN, % p/%	MI g/10 m min	MIR	EM, cN	Mn X1000	Pm X1000
014	500 codepositado	85	0,84 ¹ (120 ¹)	23	980	7,8/4,0	NA	NA	11,6	21	86
029	1000 codepositado	80	0,71 ¹ (100 ¹)	35	750	8,5/4,5	2,9	38,9	9,5	17	65
013	1000 codepositado	85	0,7 ¹ (100 ¹)	52	1140	8,7/4,5	4,0	35,5	8,6	17	66
034	1000 codepositado	90	0,7 ¹ (100 ¹)	18	410	8,0/4,2	NA	NA	10,8	13	82
102	500+500 mezcla	85	0,7(100)	61	1326	NA	1,1	74,4	17,0	16	98
103	500+500 mezcla	85	0,7(100)	64	1401	NA	1,2	52,0	14,0	19	89
104	500+500 mezcla	85,	0,7(100)	59	1297	NA	1,5	50,5	145,	18	80
106	500+500 mezcla	86	0,7(100)	34	740	9,3/4,9	NA	NA	18,1	16	70

Nº de ensayo	Cantidad de catalizador, mg	Temp. °C	MPa (Psi), Etileno	Rendimiento, gramos	Act. KgP/molM	RMN, % p/% m buteno	MI g/10 min	MIR	EM, cN	Mn X1000	Pm X1000
107	250a+750b mezcla	85	0,7(100)	44	960	9,2/4,8	NA	NA	6,3	15	62
113	750A+250B mezcla	85	0,7(100)	45	990	NA	1,9	53,3	7,7	16	69
117	1000 codepositado	85	0,84(120)	94	NA	NA	4,0	37,4	6,0	NA	NA
120	1000 codepositado	90	0,7(100)	33	NA	NA	2,6	35,2	11,0	NA	NA
122	1000 codepositado	85	0,7(100)	79	NA	NA	5,4	34,1	4,0	NA	NA

NA = no disponible

† a + b soportado como se da en la sección experimental a menos que se indique otra cosa

¹ Etileno gaseoso adquirido como una mezcla de etileno:butano al 95:5 por ciento en moles a 1,4 MPa (200 psi) para un suministro en fase gas semi-continuo

ES 2 316 478 T3

TABLA 3

Ensayos en planta piloto

Metaloceno	a solo	b solo	a + b codepositado
Índice de fusión	0,58	0,25	0,73
MIR	47	115	61
MS cN	4,2	10,2	7,8
DPM	3,6	3,8	3,7

Aunque se han ejemplificado los catalizadores de metaloceno, cualquier catalizador o sistema catalítico que produzca polímeros que tengan una MIR relativamente alta y una resistencia fusión relativamente alta se contemplan también.

REIVINDICACIONES

1. Un polietileno sustancialmente no mezclado que tiene menos del 10 por ciento en peso de un polímero ramificado separado, comprendiendo dicho polietileno sustancialmente no mezclado un copolímero de etileno y α -olefina:

en el que dicho copolímero tiene una densidad en el intervalo de 0,915-0,950 g/cm³;

en el que dicho copolímero tiene un peso molecular medio en peso (Pm) en el intervalo de 60.000 a 200.000, una proporción de índice de fusión I₂₁/I₂ (MIR), determinada por ASTM D-1238, en el intervalo de 50-80 a un MI en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min;

en el que dicho copolímero tiene una resistencia a fusión (MS) en el intervalo de 7-20 cN;

en el que dicho copolímero tiene un CDBI mayor del 60%; y

en el que dicho copolímero tiene un Pm/Mn de menos de o igual a 4,5.

2. El polietileno de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero de etileno y α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,915-0,940 g/cm³;

una MIR en el intervalo de 55-75; y

una MS en el intervalo de 7-20 cN.

3. Un proceso de polimerización en fase gas para producir el polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

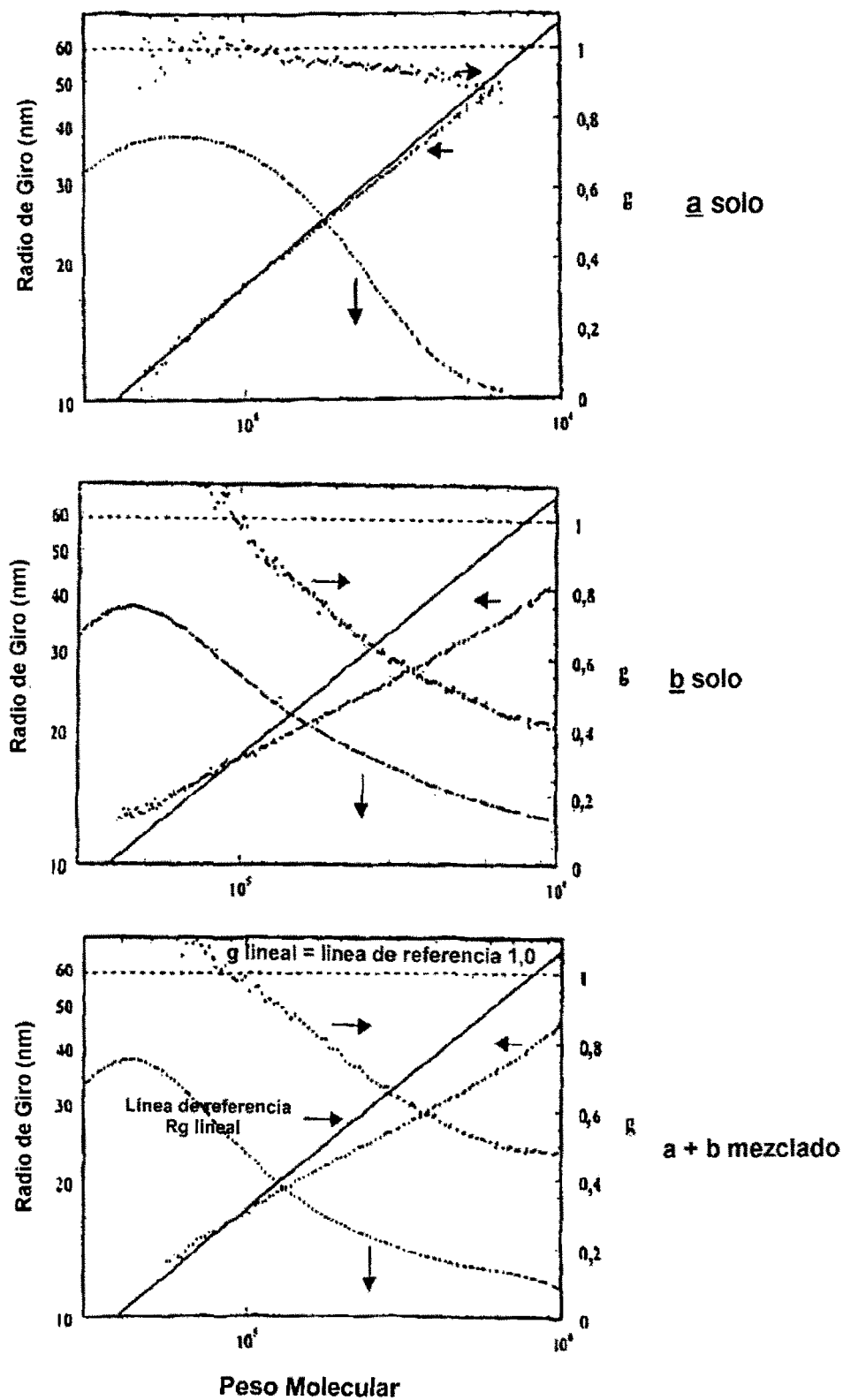


Figura 1

Resistencia a Fusión frente a Índice de Fusión

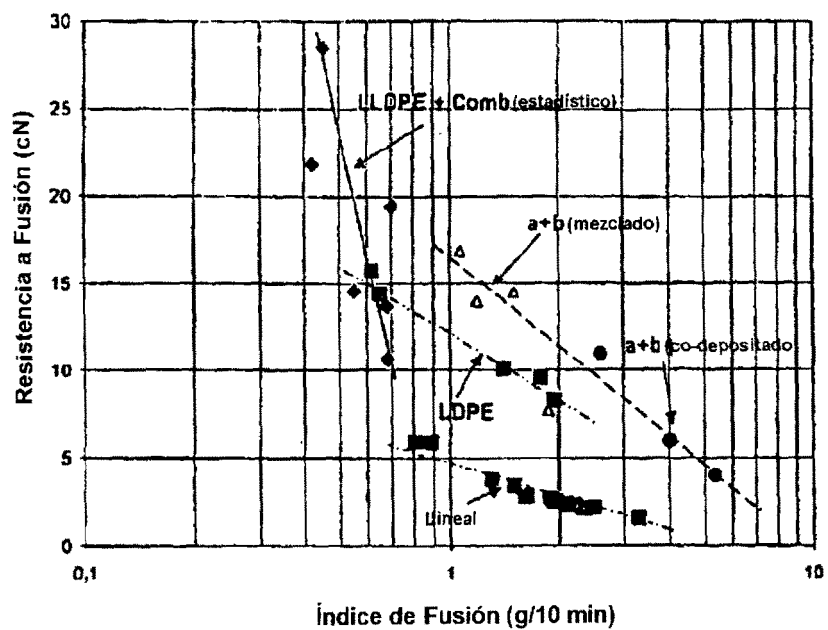


Figura 2

Resistencia a Fusión frente a Equilibrio MIR

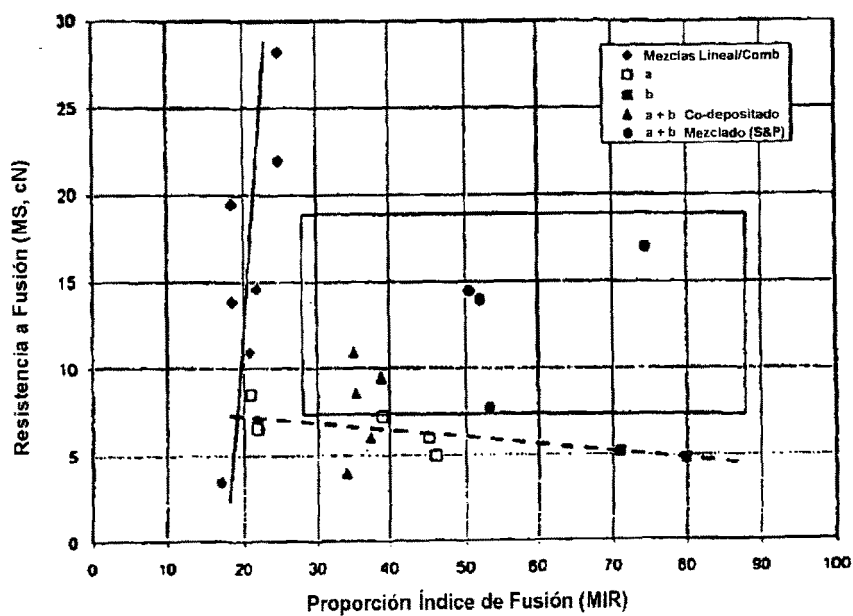


Figura 3