



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 198 082**

⑤① Int. Cl.⁷: **C08F 2/34**
C08F 10/02
C08F 4/24
C08F 4/02
C08J 5/18

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98958923.9**
⑧⑥ Fecha de presentación: **26.11.1998**
⑧⑦ Número de presentación de la solicitud: **1040128**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2000**

⑤④ Título: **Procedimiento en lecho fluido en fase gaseosa y homo y copolímeros de etileno obtenidos con este procedimiento.**

③⑩ Prioridad: **09.12.1997 DE 197 54 380**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2004

⑦③ Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
50389 Wesseling, DE

⑦② Inventor/es: **Bauer, Peter;**
Lange, Armin;
Karer, Rainer;
Rosendorfer, Philipp;
Hecker, Manfred;
Schweier, Günther;
Micklitz, Wolfgang;
Evertz, Kaspar y
Feindt, Hans-Jacob

⑦④ Agente: **Dávila Baz, Ángel**

ES 2 198 082 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento en lecho fluido en fase gaseosa y homo y copolímeros de etileno obtenidos con este procedimiento.

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento continuado en lecho fluido en fase gaseosa para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno con una densidad d desde 0,87 hasta 0,97 g/cm^3 , en el cual se (co)polimeriza etileno o mezclas de etileno y α -monoolefinas C_3 a C_8 en la zona de polimerización de un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a presiones desde 1 hasta 100 bares y temperaturas desde 30 hasta 125°C en la fase gaseosa en un lecho a granel entremezclado formado por polímero finamente dividido en presencia de un catalizador de cromo sobre un soporte, eliminándose el calor originado durante la polimerización por enfriamiento del gas de reactor que circula en el circuito y extrayéndose el (co)polímero resultante del reactor de lecho fluido en fase gaseosa.

10 Además, son objeto de la presente invención homo y copolímeros de etileno que se pueden obtener mediante este procedimiento, el uso de estos copolímeros de etileno para la producción de láminas, así como láminas que se producen utilizando estos copolímeros de etileno.

15 Las características de procesabilidad y estabilidad mecánica de los homo y copolímeros de etileno dependen esencialmente de su densidad, de su masa molar media, de su distribución de masa molar, del tipo de comonómeros y de la distribución del comonómero respecto a la masa molar. Estas características dependen de manera compleja de las condiciones de producción de los homo y copolímeros y pueden verse influidas tanto por los parámetros físicos del procedimiento, como presión y temperatura, como también por la elección de determinados catalizadores.

20 Un parámetro especialmente importante para la procesabilidad de los homo y copolímeros de etileno es la velocidad de la masa fundida. Además del tipo y de la distribución del comonómero, la velocidad de la masa fundida depende sobre todo de la masa molar media del polímero.

25 Procedimientos para la producción de copolímeros de etileno en lechos fluidos en fase gaseosa utilizando catalizadores de cromo sobre soportes se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A1-0175532 y EP-A1-0475603. Para evitar la adhesión de las partículas de polímero, estos procedimientos de polimerización se realizan, dependiendo de la densidad y la consiguiente temperatura de reblandecimiento del polímero, a diferentes temperaturas, aunque siempre por debajo de la temperatura de reblandecimiento.

30 En el documento EP-B-0571826 se describe un procedimiento en lecho fluido en fase gaseosa continuado para la producción de homo y copolímeros de etileno, el cual se realiza a temperaturas sólo un poco por debajo de la temperatura de reblandecimiento de las partículas de polímero. Como catalizador se utiliza un catalizador sobre ladrillo de titanio y magnesio.

35 Los polímeros producidos según los procedimientos en lecho fluido en fase gaseosa conocidos no son satisfactorios en cuanto a su procesabilidad.

40 La presente invención tenía, por lo tanto, la tarea de encontrar un procedimiento para la producción de homo y copolímeros de etileno utilizando un catalizador de cromo sobre soporte, mediante el cual se obtienen productos con mejores características de procesabilidad.

45 Además se descubrió un procedimiento continuado en lecho fluido en fase gaseosa para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno con una densidad desde 0,87 hasta 0,97 g/cm^3 , en el cual se (co)polimeriza etileno o mezclas de etileno y α -monoolefinas C_3 a C_8 en la zona de polimerización de un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a presiones desde 1 hasta 100 bares y temperaturas desde 30 hasta 125°C en la fase gaseosa en un lecho a granel entremezclado formado por polímero finamente dividido en presencia de un catalizador de cromo sobre un soporte, eliminándose el calor originado durante la polimerización por enfriamiento del gas de reactor que circula en el circuito y extrayéndose el (co)polímero resultante del reactor de lecho fluido en fase gaseosa, caracterizado porque para la producción de un (co)polímero con una densidad d predeterminada, la (co)polimerización se realiza a una temperatura que está en un intervalo que viene limitado por uno de los envolventes superiores de la ecuación I

$$55 \quad T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84 - d'} \quad (\text{I})$$

60 un uno de los envolventes inferiores de la ecuación II

$$65 \quad T_N = 175 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (\text{II})$$

ES 2 198 082 T3

en la que las variables tienen el siguiente significado:

T_H temperatura de reacción más alta en °C

5 T_N temperatura de reacción más baja en °C

d' valor numérico de la densidad d del (co)polímero a producir.

10 Además se descubrieron nuevos homopolímeros y copolímeros de etileno con características mejoradas que se pueden obtener mediante este procedimiento, el uso de dichos copolímeros de etileno para la fabricación de láminas, así como láminas que se fabrican utilizando estos copolímeros de etileno.

15 Una característica esencial del procedimiento según la invención es la combinación de la elevada temperatura de polimerización con un catalizador especial, concretamente un catalizador de cromo sobre soporte. Se sabe que ambos factores influyen sobre las características de los polímeros a producir. Así, las temperaturas elevadas favorecen la reacción de rotura de la cadena frente a la reacción de crecimiento de la cadena. Cuanto más elevada sea la temperatura del reactor, más baja será la masa molar media M_w y consecuentemente más elevada será la velocidad de la masa fundida. Sin embargo, para la temperatura del reactor se establece como límite superior la temperatura de reblandecimiento del polímero formado.

20 Por otro lado, el catalizador tiene también una gran influencia sobre las características del polímero a producir. Así, los catalizadores de cromo presentan una estrecha correlación entre la porosidad del soporte y la masa molar media de los polímeros producidos. Cuanto mayor sea el volumen de poros del soporte, menor será la masa molar media M_w y, consecuentemente, más elevada será la velocidad de la masa fundida (M-P. McDaniel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 25 E.21, 1217 (1983).

También influye en las características de los polímeros, la temperatura a la que se activa el catalizador de cromo. Por debajo de la temperatura de sinterización del material de soporte utilizado, se aplica la siguiente dependencia: cuanto más elevada es la temperatura de activación del catalizador de cromo, menor es la masa molar media M_w y, consecuentemente, más elevada será la velocidad de la masa fundida de los polímeros producidos.

30 Sin embargo, sorprendentemente se ha determinado que los polímeros, en los que la densidad y el índice de fusión de los comonomeros de la composición apenas se distinguen de los de los polímeros habituales, se polimerizaron a una temperatura más elevada y muestran un comportamiento de procesamiento diferente, siendo en este aspecto en parte claramente superiores a los polímeros habituales.

35 Para el procedimiento según la invención es esencial que para la producción de un (co)polímero con una densidad d predeterminada, la (co)polimerización se realice a una temperatura T limitada por el intervalo entre las envolventes superiores de la ecuación I anteriormente mostrada y las envolventes inferiores de la ecuación II anteriormente mostrada. Esto quiere decir que las temperaturas T que están fuera de este intervalo no se deben utilizar en el procedimiento de la invención porque, de no ser así, no queda asegurado el éxito del procedimiento. En otras palabras, las ecuaciones I y II dan la temperatura de reacción más alta T_H y la temperatura de reacción más baja T_N a las que aún se puede producir un (co)polímero con una densidad d deseada mediante el procedimiento según la invención.

45 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa, como se describe detalladamente, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 004 645, EP-A-0 089 691, EP-A-0 120 503 o EP-A-0 241 947. Por lo general, el reactor de lecho fluido en fase gaseosa es un tubo más o menos largo, por el cual se hace circular gas de reactor introducido en el circuito. Por lo general, el gas de reactor circulante se conduce hasta el extremo inferior del reactor de lecho fluido en fase gaseosa, de cuyo extremo superior se vuelve a recoger. Habitualmente el gas de reactor que circula en el circuito es una mezcla de etileno, preferiblemente un regulador del peso molecular, como hidrógeno y gases inertes como nitrógeno y/o hidrocarburos saturados, como etano, butano o hexano. Además, el gas de reactor puede contener α -monoolefinas C_3 a C_8 , como propileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno y oct-1-eno. Se prefiere un procedimiento en el que se copolimeriza etileno con 1-hexeno. La velocidad del gas de reactor, medida como la velocidad en tubo vacío, debe ser lo suficientemente alta como para, por un lado, agitar el lecho a granel entremezclado de polímero finamente dividido que se encuentra en el tubo y que sirve como zona de polimerización y, por otro, para eliminar eficazmente el calor de polimerización.

50 Para ajustar las condiciones de reacción como condiciones constantes, los componentes del gas del reactor se pueden conducir al reactor de lecho fluido en fase gaseosa directamente o a través del gas de reactor que circula en el circuito. Por lo general, se ha visto que es especialmente ventajoso, conducir directamente las α -monoolefinas C_3 a C_8 anteriormente citadas al reactor de lecho fluido en fase gaseosa. Además, para el procedimiento según la invención resulta ventajoso añadir el catalizador de cromo sobre soporte directamente al lecho fluido a granel entremezclado de polímero finamente dividido. En este caso se ha demostrado como especialmente ventajoso añadir directamente por partes al lecho a granel el catalizador con el nitrógeno o el argón según el procedimiento descrito en el documento 55 DE-A-35 44 915.

Para evitar el arrastre del polímero finamente dividido fuera de la zona de polimerización hasta el sistema del gas circulante, el reactor de lecho fluido en fase gaseosa utilizado para el procedimiento según la invención presenta en su

ES 2 198 082 T3

extremo superior una zona de estabilización con un diámetro ensanchado, que reduce la velocidad del gas circulante. Por lo general, en la zona de polimerización se recomienda reducir la velocidad del gas circulante en esta zona de estabilización entre un tercio y un sexto de la velocidad del gas circulante.

5 El gas de reactor que circula en el circuito se alimenta, después de su salida del reactor de lecho fluido en fase gaseosa, a un condensador y un refrigerador del gas circulante. A continuación, el gas circulante enfriado y condensado se introduce a través de un fondo del distribuidor de gases en el lecho a granel entremezclado del reactor de lecho fluido en fase gaseosa. De ello resulta una distribución de la fase gaseosa lo más homogénea posible, lo que garantiza una buena mezcla del lecho a granel.

10 Asimismo, en el procedimiento de la invención, las relaciones entre los productos de partida, especialmente la relación entre el etileno y las α -monoolefinas C_3 a C_8 , determinan la densidad d del copolímero resultante.

15 Además, la cantidad del catalizador a añadir determina el rendimiento del producto obtenido en el reactor de lecho fluido en fase gaseosa. Se sabe que su capacidad está limitada por la capacidad refrigerante del gas del reactor que circula en el circuito. Esta capacidad refrigerante depende, por una parte, de la presión a la que está el gas de reactor o a la que se realiza la (co)polimerización. En este caso se recomienda trabajar por lo general a una presión desde 1 hasta 100, preferiblemente desde 10 hasta 80 y especialmente desde 15 hasta 50 bares. Además, la capacidad refrigerante depende de la temperatura a la cual se realiza la (co)polimerización en el lecho a granel entremezclado constituido por el polímero finamente dividido. Para el procedimiento según la invención resulta ventajoso trabajar a temperaturas desde 30 hasta 125°C, teniendo en cuenta los límites superior e inferior de las correlaciones temperatura/densidad ya citadas.

25 La temperatura se elige en función de la densidad, de tal manera que la envolvente inferior de función temperatura/densidad viene dada por la ecuación II'

$$T_N = 175 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II')$$

30

35 Además de la temperatura, el contenido de gases inertes, como nitrógeno o hidrocarburos, influye también en el peligro de aparición de adhesiones o incrustaciones. Un elevado contenido de gases inertes reduce el peligro de incrustaciones, aunque también el rendimiento espacio-tiempo, de manera que el procedimiento puede convertirse en no rentable. De acuerdo con el procedimiento según la invención, el contenido de gases inertes es preferiblemente desde 25 hasta 55% en volumen, prefiriéndose especialmente desde 35 hasta 50% en volumen, referido al volumen total del gas de reacción.

40 El (co)polímero formado en el procedimiento de la invención puede extraerse del reactor de lecho fluido en fase gaseosa de la manera habitual y conocida. Debido a las ventajas especiales del procedimiento de la invención y de los productos fabricados con él, esta extracción puede hacerse abriendo sencillamente un grifo esférico en un conducto de descarga para formar un depósito de expansión. En este caso, en el depósito de expansión la presión se mantiene lo más baja posible para poder utilizar también grandes recorridos de transporte y para, inmediatamente después de su extracción, liberar al (co)polímero del líquido adsorbido, como monómeros residuales. En el depósito de expansión se puede continuar con la purificación de los (co)polímeros, por ejemplo, con lavado con etileno. Los monómeros residuales aquí deadsorbidos y el etileno añadido para el lavado pueden someterse a una etapa de condensación de la manera conocida y habitual, en la que se separarán, ventajosamente a presión normal y bajas temperaturas. Por lo general, los monómeros residuales líquidos se llevan de nuevo directamente al lecho a granel. Por el contrario, el etileno utilizado para el lavado y otros gases eventualmente presentes se pueden condensar de nuevo en un condensador de gas habitual y conocido y añadir de nuevo al gas de reactor circulante.

50 Los (co)polímeros que se encuentran en el depósito de expansión pueden seguir transportándose a un depósito de desodorización o desactivación, en el que se pueden someter a un tratamiento habitual y conocido con nitrógeno y/o vapor de agua.

55 Además de la realización de la reacción, el catalizador representa otro factor esencial en las características del polímero. Por lo general, en el procedimiento de la invención pueden utilizarse todos los catalizadores de cromo sobre soporte. Muchos de estos catalizadores de cromo sobre soporte, también conocidos como catalizadores Phillips, se conocen desde hace mucho tiempo.

60 Como materiales soporte son especialmente adecuados los compuestos inorgánicos, especialmente los óxidos porosos como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO o mezclas de estos óxidos. Los materiales soporte presentan preferiblemente un diámetro de partícula entre 1 y 300 μm , especialmente desde 30 hasta 70 μm . Los soportes especialmente preferidos son, por ejemplo, los geles silícicos y los geles de aluminosilicato, preferiblemente los de fórmula $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$, en la que a es un número entre 0 y 2, preferiblemente entre 0 y 0,5; también son aluminosilicatos o dióxido de silicio. Este tipo de productos están comercializados, por ejemplo, Gel de sílice 332 de la empresa Grace.

ES 2 198 082 T3

Los catalizadores preferidos están basados en un material soporte con un volumen de poros desde 1,0 hasta 3,0, preferiblemente desde 1,6 hasta 2,2, prefiriéndose especialmente desde 1,7 hasta 1,9 ml/g y una superficie BET desde 200 hasta 500, prefiriéndose especialmente desde 300 hasta 400 m²/g.

5 El dopado del soporte del catalizador con componentes activos que contienen cromo se realiza preferiblemente a partir de una solución o con los compuestos volátiles de la fase gaseosa. Los compuestos de cromo adecuados son el óxido de cromo(VI), las sales de cromo como, por ejemplo, nitrato de cromo (III), acetato de cromo (III), compuestos complejos, como acetilacetato de cromo (III) o hexacarbonilo de cromo o también compuestos metaloorgánicos del cromo, como bis(ciclopentadienil)cromo(II), cromato(VI) orgánico o bis(aren)cromo(0). Preferiblemente se utiliza el nitrato de Cr(III).

15 Para cargar el soporte, por lo general se procede de tal manera que el material soporte en un disolvente, se pone en contacto con un compuesto de cromo, se elimina el disolvente y el catalizador se calcina a una temperatura desde 400 hasta 1.100°C.

Para ello, el material soporte puede suspenderse en un disolvente o también en una solución del compuesto de cromo.

20 Además de los componentes activos que contienen cromo, el sistema soporte se puede cargar con otras sustancias dopantes. Como sustancias dopantes se consideran, por ejemplo, compuestos de boro, flúor, aluminio, silicio, fósforo o titanio. Estas sustancias dopantes se aplican preferiblemente conjuntamente con los compuestos de cromo sobre el soporte, aunque también se pueden aplicar sobre el soporte en un paso separado antes o después de la carga de cromo en el soporte.

25 Como disolvente para el dopado del soporte, son especialmente adecuados el agua, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres e hidrocarburos, siendo especialmente adecuado el metanol.

La concentración de la solución de dopado es por lo general desde 0,1 hasta 200 g de compuesto de cromo/l de disolvente, preferiblemente 1-50 g/l.

30 La relación de peso entre los compuestos de cromo y el soporte durante la carga es por lo general desde 0,001:1 hasta 200:1, preferiblemente desde 0,005:1 hasta 100:1.

35 Una forma de realización del procedimiento prevé producir el catalizador de cromo de forma que a la fase previa del catalizador inactivo, se añadan cantidades pequeñas de MgO y/o ZnO y se active a continuación esta mezcla de gases de la manera habitual.

Gracias a estas medidas, las características electrostáticas del catalizador pueden mejorar.

40 Para la activación, la fase previa seca del catalizador, se calcina por ejemplo en un reactor de lecho fluido en una atmósfera oxidante que contiene oxígeno a unas temperaturas entre 400 y 1110°C. El enfriamiento se realiza preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte para excluir la adsorción del oxígeno. Esta calcinación se puede realizar también en presencia de compuestos de flúor, como por ejemplo, hexafluorosilicato de amonio, mediante la cual se puede modificar la superficie del catalizador con átomos de flúor.

45 La calcinación de la etapa previa, se realiza preferiblemente en un lecho fluido en fase gaseosa. Según una forma de realización preferida, primero se calienta en remolino con gas inerte puro (preferiblemente nitrógeno) entre 200 y 400°C (preferiblemente entre 250 y 350°C), a continuación se cambia a aire y se sigue calentando hasta la temperatura final deseada. Se mantiene durante 2 a 20, preferiblemente durante 5 a 15 horas a la temperatura final, cambiando de nuevo a gas inerte y enfriando.

50 Según una forma de realización preferida del procedimiento de la invención, se utiliza un catalizador de cromo sobre un soporte activado a una temperatura desde 600 hasta 800°C, prefiriéndose especialmente una temperatura entre 650 y 750°C.

55 Los homo y copolímeros de etileno obtenidos con el procedimiento de la invención, presentan características en parte notables. Estas características son especialmente patentes en los copolímeros de etileno con una densidad desde 0,930 hasta 0,945, por lo que se prefieren estos copolímeros de etileno. Especialmente preferidos son los copolímeros de etileno con una densidad entre 0,935 y 0,940. El intervalo de temperaturas de polimerización especialmente preferido para los copolímeros de etileno de este intervalo de densidad está entre 110 y 113°C.

60 La determinación precisa de la temperatura de polimerización y del catalizador y, a su vez especialmente del volumen de poros del soporte y la temperatura de activación, permite también en el caso de cantidades de comonomeros dadas y, por lo tanto, de una densidad dada, la producción de productos con diferentes índices de masa fundida (MFI) y velocidades de masa fundida (MFR). Para la fabricación de láminas se ha demostrado que son especialmente ventajosos aquellos copolímeros que presentan una velocidad de masa fundida desde 8 hasta 16, preferiblemente desde 10 hasta 14 (medida según norma ISO 1133; 21,6/190°C).

ES 2 198 082 T3

Los copolímeros de etileno obtenidos según la invención, especialmente aquellos con las características preferidas mencionadas aquí, son extraordinariamente adecuados para usar en la fabricación de láminas. La fabricación de láminas puede tener lugar según la manera conocida, especialmente mediante el procedimiento de moldeo por soplado. Los polímeros de la invención son especialmente adecuados para las técnicas de soplado de láminas. Los copolímeros se pueden procesar con una elevada velocidad de tracción sin mostrar problemas de desgarros. Gracias a esta extraordinaria procesabilidad, se pueden producir en las mismas condiciones marco láminas con un menor grosor que con los copolímeros habituales con la misma densidad y los mismos MFI.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

Ejemplo 1

Producción de un catalizador de cromo sobre soporte

Como soporte se utilizó un soporte de SiO₂ granular con una superficie BET de 320 m²/g y un volumen de poro de 1,75 mg/ml.

Un soporte de este tipo se puede adquirir en la compañía Grace bajo la marca Sylopol 332.

Se mezclaron 100 kg del soporte con 141 l de una solución de Cr(NO₃)₃·9H₂O en metanol (11,3 g/l) y tras 1 hora se destiló el disolvente a presión reducida. La etapa previa así obtenida contenía 0,2% en peso de cromo.

La etapa previa se calcinó en un lecho fluido en fase gaseosa. Primero se calentó en remolino con nitrógeno puro a 300°C, a continuación se cambió a aire y se calentó hasta la temperatura final deseada de 700°C. Se mantuvo a la temperatura final 10 horas, a continuación se cambió de nuevo a nitrógeno y se enfrió.

Ejemplo 2

Copolimerización en fase gaseosa

La polimerización se realizó en un reactor de lecho fluido de 0,5 m de diámetro. La temperatura de reacción era de 110,4-112,5°C, la presión del reactor era de 21 bar. El gas de reactor tenía la siguiente composición: 56 % en volumen de etileno, 0,23% en volumen de 1-hexeno, 2% en volumen de hexano y 41,77% en volumen de nitrógeno. Como catalizador se utilizó el catalizador del ejemplo 1.

Ejemplo 3

Fabricación de láminas

Para comparar con los copolímeros habitualmente producidos se procesaron dos productos comerciales en las mismas condiciones y de forma paralela a un copolímero de la invención. En la siguiente tabla se observa un resumen de las características de los polímeros utilizados:

TABLA 1

Propiedades de los copolímeros			
Producto	Densidad [kg/m ³]	MFI	MFR
Polímero del ejemplo 2	0,937	0,15	12,5
Producto de comparación 1	0,939	0,17	19
Producto de comparación 2	0,934	0,15	14,5

La fabricación de láminas se realizó en una máquina de soplado de láminas de la compañía Windmüller und Hölscher, con los siguientes ajustes: diámetro de la tobera 100 mm, hendidura de la tobera 1,2 mm, temperatura de la masa 225°C, presión de la masa 390 bares, relación de soplado 1:4, longitud de cuello 900 mm, grosor de la lámina 20 μm. El rendimiento de polímero fue 50 kg/hora.

Al contrario de lo sucedido con los productos de comparación comercializados, en las condiciones de soplado de lámina seleccionadas, el polímero de la invención no sufrió ninguna rotura. Se pudo procesar con elevadas velocidades de tracción y se pudieron obtener grosores de lámina menores. La tabla siguiente muestra los resultados de la fabricación de láminas:

ES 2 198 082 T3

TABLA 1

Comparación de la capacidad de estiramiento y procesabilidad

Nº	Producto	Relación de soplado	Rendimiento [kg/h]	Velocidad de tracción [m/min]	Grosor de la película [μm]	Resultado
1	*	1:5	50	108	5	sin rotura
2	*	1:5	30	108	3	sin rotura
3	*	1:3	50	108	9	sin rotura
4	**	1:5	50	80	7	rotura
5	**	1:3	50	90	-	rotura por burbujas
6	***	1:5	50	75	7	rotura
7	***	1:3	50	80	-	rotura por burbujas

* Polímero del ejemplo 2

** Producto de comparación 1

*** Producto de comparación 2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuado en lecho fluido en fase gaseosa para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno con una densidad d desde 0,87 hasta 0,97 g/cm³, en el cual se (co)polimeriza etileno o mezclas de etileno y α -monoolefinas C₃ a C₈ en la zona de polimerización de un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a presiones desde 1 hasta 100 bares y temperaturas desde 30 hasta 125°C en la fase gaseosa en un lecho a granel entremezclado formado por polímero finamente dividido en presencia de un catalizador de cromo sobre un soporte, eliminándose el calor originado durante la polimerización por enfriamiento del gas de reactor que circula en el circuito y extrayéndose el (co)polímero resultante del reactor de lecho fluido en fase gaseosa, **caracterizado** porque para la producción de un (co)polímero con una densidad d predeterminada, la (co)polimerización se realiza a una temperatura que está en un intervalo que viene limitado por una de las envolventes superiores de la ecuación I

$$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84d'} \quad (\text{I})$$

y una de las envolventes inferiores de la ecuación II

$$T_N = 175 + \frac{7,3d'}{0,837 - d} \quad (\text{II})$$

en la que las variables tienen el siguiente significado:

T_H temperatura de reacción más alta en °C;

T_N temperatura de reacción más baja en °C;

d' valor numérico de la densidad d del (co)polímero a producir.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza un catalizador de cromo sobre soporte, que se activa a una temperatura entre 600 y 800°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se utiliza un catalizador de cromo sobre soporte con un volumen de poro medio desde 1,0 hasta 3,0 ml/g.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se copolimeriza etileno con 1-hexeno.

5. Homo y copolímeros de etileno que se obtienen mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4.

6. Copolímeros de etileno según la reivindicación 5 con una densidad desde 0,930 hasta 0,945.

7. Copolímeros de etileno según las reivindicaciones 5 ó 6 con una velocidad de la masa fundida MFR desde 8 hasta 16, medida según la norma ISO 1133.

8. Uso de copolímeros de etileno según las reivindicaciones 5 a 7 para la fabricación de láminas.

9. Láminas, fabricadas utilizando los copolímeros de etileno según la reivindicación 8.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
