



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 254 430**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08L 23/00**, C08L 23/04  
C08F 10/02, C08F 4/06  
C08F 4/16, C08F 4/22  
C08F 4/44, C08F 4/64

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01939379 .2**

⑧⑥ Fecha de presentación : **23.05.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1290084**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

⑤④ Título: **Proceso de producción de una composición polimérica.**

③⑩ Prioridad: **24.05.2000 US 577952**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2006**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2006**

⑦③ Titular/es: **ConocoPhillips Company**  
**216 Patent Library Building**  
**Bartlesville Technology Center**  
**Bartlesville, Oklahoma 74004, US**

⑦② Inventor/es: **McDaniel, Max, P.;**  
**Eaton, Anthony, P.;**  
**Benham, Elizabeth, A.;**  
**Kennedy, Shawn, R.;**  
**Sukhadia, Ashish, M.;**  
**Krishnaswamy, Rajendra, K. y**  
**Collins, Kathy, S.**

⑦④ Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 254 430 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 de producción de una composición polimérica.

### 5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de procesos para producir una composición polimérica.

### **Antecedentes de la invención**

10 La producción de polímeros es un negocio de muchos miles de millones de dólares. Este negocio produce miles de millones de libras de polímeros cada año. Millones de dólares han sido gastados en desarrollar tecnologías que pueden añadir valor a este negocio.

15 Aumentar la producción de polímeros mediante procesos de polimerización es un importante área de investigación de polímeros. Además, descubrir nuevas mezclas de polímeros que tengan buenas propiedades es también un objetivo de investigación constante. Específicamente, la mejora de propiedades ópticas, tales como turbidez o brillo, de tales mezclas de polímeros en forma de película, es también un importante objetivo de la investigación sobre polímeros ya que la película se usa con frecuencia en envasado y otras aplicaciones.

20 Es deseable proporcionar un proceso para producir una composición polimérica.

Es también deseable proporcionar la composición polimérica.

25 Es otra vez deseable proveer un proceso para aumentar la producción de polímeros mediante procesos de polimerización por aumento de la densidad aparente de un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular mediante la incorporación de un componente polimérico de alto peso molecular con el polímero de base con distribución estrecha por peso molecular para producir una composición polimérica.

30 Otra vez más es deseable proveer un proceso para aumentar la claridad de la película soplada producida a partir de un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular mediante la incorporación de un componente polimérico de alto peso molecular con el polímero de base con distribución estrecha por peso molecular para producir una composición polimérica.

### 35 **Resumen de la invención**

De acuerdo con una realización de esta invención, se provee un proceso para producir una composición polimérica. El proceso comprende incorporar un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular y un componente polimérico de alto peso molecular para producir la composición polimérica;

40 en donde el polímero de base es un polímero de etileno que tiene un Mw/Mn menor de 5 y un índice del flujo de fusión desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min; y

45 en donde el componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que al menos una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular de más de un millón, siendo incorporado el componente en una cantidad para dar 0,1 a 0% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de las moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

50 Estos objetos, y otros objetos, se harán más aparentes para los expertos en la técnica tras la lectura de esta divulgación.

### **Descripción detallada de la invención**

55 Se provee un proceso para producir una composición polimérica. El proceso comprende incorporar un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular y un componente polimérico de alto peso molecular. De aquí en adelante, se hace referencia al polímero de base con distribución estrecha por peso molecular como "polímero base". Cuando el polímero base se incorpora con el componente polimérico de alto peso molecular, aumenta la densidad aparente del polímero base, aumentando por ello el régimen de producción. La densidad aparente de la composición polimérica puede aumentarse desde un 10% hasta un 40% respecto a la densidad aparente del polímero base. Con el fin de conseguir el aumento de la densidad aparente, el componente polimérico de alto peso molecular debe incorporarse con el polímero base mientras se produce el polímero base en una zona de polimerización.

65 Otro beneficio de incorporar el polímero base y el componente polimérico de alto peso molecular es incrementar la claridad de la película soplada producida a partir del polímero base. Con el fin de conseguir este aumento de claridad, puede realizarse la incorporación del componente polimérico de alto peso molecular bien mientras está siendo producido el polímero base en la zona de polimerización o después de que el polímero base y el componente polimérico de alto peso molecular han sido producidos por separado. Por ejemplo, el polímero base y el componente polimérico de alto peso molecular pueden mezclarse para producir la composición polimérica. La turbidez de la

## ES 2 254 430 T3

composición polimérica puede reducirse desde alrededor de un 5% hasta tanto como cerca del 60% respecto a la turbidez del polímero base, y el brillo de la composición polimérica puede aumentarse desde alrededor de un 10% hasta cerca del 40% respecto al brillo del polímero base.

5 El polímero base se define como el polímero con distribución estrecha por peso molecular antes de que se añada el componente polimérico de alto peso molecular para producir la composición polimérica. El polímero base puede ser cualquier polímero de etileno con distribución estrecha por peso molecular, sea un homopolímero o un copolímero, tal como, por ejemplo, copolímeros etileno - hexeno. El polímero base tiene un Mw (peso promedio de pesos moleculares)/Mn (número promedio de pesos moleculares) menor que 5,0. Preferentemente, Mw/Mn del polímero base es menor que 4,0, y más preferentemente, Mw/Mn del polímero base es menor que 3,0.

15 Los polímeros base pueden producirse mediante cualquier catalizador conocido en la técnica de producción de polímeros con distribución estrecha por peso molecular. Por ejemplo, pueden usarse catalizadores de metalloceno de diversos tipos, como se describe en las patentes U.S. 5,436,305; 5,610,247; y 5,627,247, para producir el polímero base. Pueden también usarse catalizadores Ziegler que contienen haluros de magnesio y titanio, como los descritos en las patentes U.S. 5,275,992; 5,179,178; 5,275,992; 5,237,025; 5,244,990; y 5,179,178. Pueden también usarse catalizadores de cromo, como los descritos por ejemplo en las patentes U.S. 3,887,494; 3,119,569; 3,900,457; 4,981,831; 4,364,842; y 4,444,965. para producir el polímero base. Preferiblemente, el polímero base se produce con catalizador de metalloceno. Desde que estos catalizadores se conocen en la producción de un polímero con distribución estrecha por peso molecular, son muy activos y con frecuencia muy eficaces para la incorporación del comonomero.

25 El polímero base puede ser un homopolímero de etileno o preferiblemente, un copolímero de etileno y al menos otra alfa-olefina, tal como 1-hexeno, 1-buteno, o 1-octeno. Más preferiblemente, el polímero base es un copolímero etileno - hexeno.

30 En general, la densidad del polímero base está en una escala de 0,900 g/cc a 0,975 g/cc. Preferiblemente, la densidad del polímero base está en una escala de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc, y más preferiblemente, de 0,915 g/cc a 0,93 g/cc. El polímero base tiene un índice del flujo de fusión en una escala desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min. Preferiblemente, el polímero base tiene un índice del flujo de fusión en una escala desde 0,5 g/10 min hasta 10 g/10 min, y más preferiblemente, desde 0,8 g/10 min hasta 5 g/10 min.

35 El componente polimérico de alto peso molecular puede ser producido por casi cualquier sistema catalizador conocido, sea producido el componente polimérico de alto peso molecular simultáneamente con el polímero base, o separadamente y mezclado posteriormente. Catalizadores adecuados para la producción del componente polimérico de alto peso molecular incluyen, pero no se limitan a, catalizadores Ziegler basados en haluros de titanio, haluros de zirconio, alquilos de zirconio, catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de metalloceno, y mezclas de ellos.

40 El componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular superior a un millón. El componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar de 0,1% a 10% en peso, respecto al peso total de la composición polimérica, de las moléculas que tienen un peso molecular superior a un millón. Preferiblemente, el componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar de 0,1% a 10% en peso, respecto al peso total de la composición polimérica, de las moléculas que tienen un peso molecular superior a un millón, más preferiblemente, de 1% a 3% en peso.

50 No es imperativo que el componente polimérico de alto peso molecular adicional sea puro. Por ejemplo, un componente polimérico de alto peso molecular que también contenga una cantidad sustancial de polímero de peso molecular inferior a un millón puede incorporarse en el polímero base siempre que tenga una cantidad suficiente de polímero por encima de un millón en peso molecular para aportar la cantidad apropiada de componente polimérico de alto peso molecular antes descrita.

55 Para conseguir el aumento de densidad aparente de la composición polimérica, el componente polimérico de alto peso molecular debe incorporarse con el polímero base en la zona de polimerización. Puede utilizarse cualquier método conocido en la técnica para incorporar el componente polimérico de alto peso molecular con el polímero base en la zona de polimerización.

60 Un método de incorporación del componente polimérico de alto peso molecular es modificar un sistema catalizador de polimerización antes de que se añada a la zona de polimerización. Por ejemplo, puede añadirse un componente de metal de segunda transición al sistema catalizador de polimerización el cual es entonces capaz de generar simultáneamente el polímero base y el componente polimérico de alto peso molecular.

65 Un segundo método de incorporación del componente polimérico de alto peso molecular es modificar químicamente un sistema catalizador de polimerización mientras está en la zona de polimerización, por ejemplo añadiendo un segundo componente que reaccionará con un catalizador en el sistema catalizador de polimerización para crear el componente polimérico de alto peso molecular. Por ejemplo, puede modificarse un sistema catalizador de metalloceno para incluir un componente de titanio o de cromo, sea antes de que el sistema catalizador de metalloceno se introduzca en la zona de polimerización, o mientras está en la zona de polimerización. Puede usarse un compuesto óxido sólido

## ES 2 254 430 T3

halurado que contenga titanio o un compuesto óxido sólido fluorurado que contenga cromo como el componente de titanio o de cromo.

5 El compuesto óxido sólido halurado que contenga titanio comprende al menos un halógeno, titanio, y un compuesto óxido sólido. El halógeno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, y flúor. En general, el compuesto óxido sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina, sílice, fosfato de aluminio, silicatos de aluminio, boratos de aluminio, dióxido de silicio y zirconio, dióxido de silicio y titanio, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el compuesto óxido sólido es sílice - alúmina o alúmina. El compuesto óxido sólido puede ser producido por cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, por gelificación, co-gelificación, impregnación  
10 de un compuesto sobre otro, e hidrólisis a la llama.

Cuando se usa dióxido de silicio y titanio, el contenido de dióxido de titanio puede ser 1 a 15% en peso de titanio respecto al peso total del dióxido de silicio y titanio, preferiblemente, 2,5 a 12% en peso, y más preferiblemente, 4 a 10% en peso, siendo el resto principalmente sílice. El dióxido de silicio y titanio puede ser producido por cualquier  
15 método conocido en la técnica. Procesos tales se divulgan en las patentes U.S. 3,887,494; 3,119,569; 4,405,501; 4,436,882; 4,436,883; 4,392,990; 4,081,407; 4,152,503; 4,981,831; 2,825,721; 3,225,023; 3,226,205; 3,622,521; y 3,625,864.

El dióxido de silicio y titanio puede producirse por co-gelificación de materiales acuosos, o por co-gelificación en una solución orgánica o anhidra, o por revestimiento de la superficie de la sílice con una capa de dióxido de titanio tal como, por ejemplo, por reacción de grupos silanol con isopropóxido de titanio seguida de calcinación.

El fosfato de aluminio puede producirse por cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, los métodos divulgados en las patentes U.S. 4,364,842; 4,444,965; 4,364,855; 4,504,638; 4,364,854; 4,444,964;  
25 4,444,962; 4,444,966; y 4,397,765.

La sílice - alúmina puede producirse por cualquier método conocido en la técnica. La cantidad de alúmina en la sílice - alúmina puede variar desde 2 a 50% en peso respecto al peso total de la sílice - alúmina, preferiblemente, desde 5 a 30% en peso, y más preferiblemente, desde 8 a 20% en peso. Se puede obtener sílice - alúmina de calidad  
30 comercial como MS13-110 de W. R. Grace y alúmina de calidad comercial como Ketjen Grado L de Akzo Nobel.

En general, el área superficial específica del compuesto óxido sólido es desde 100 a 1000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente, desde 200 a 800 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente, desde 250 a 600 m<sup>2</sup>/g después de calcinar a 50°C.

35 El volumen específico de poro del compuesto óxido sólido es normalmente mayor que 0,5 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente, mayor que 0,8 cm<sup>3</sup>/g, y más preferiblemente, mayor que 1,0 cm<sup>3</sup>/g.

El compuesto óxido sólido halurado que contenga titanio puede ser producido cuando el compuesto óxido sólido es puesto en contacto con al menos un compuesto que contenga titanio y al menos con un compuesto que contenga halógeno. El orden en la puesta en contacto del compuesto óxido sólido con el compuesto que contenga titanio y con el compuesto que contenga halógeno puede variar.

Para producir el compuesto óxido sólido halurado que contenga titanio, se pone en contacto al menos un compuesto que contenga titanio con el compuesto óxido sólido por cualquier método conocido en la técnica para producir un  
45 compuesto óxido sólido que contenga titanio. El titanio puede añadirse al compuesto óxido sólido antes, durante, o después de la calcinación. En general, la cantidad de titanio presente en el compuesto óxido sólido que contenga titanio está en la escala de 0,01 a 10 por ciento en peso de titanio donde el porcentaje de peso está basado en el peso del compuesto óxido sólido que contenga titanio. Preferiblemente, la cantidad de titanio presente en el compuesto óxido sólido que contenga titanio está en la escala de 0,1 a 5 por ciento en peso de titanio en base al peso del compuesto  
50 óxido sólido que contenga titanio. Más preferiblemente, la cantidad de titanio presente en el compuesto óxido sólido que contenga titanio está en la escala de 0,5 a 2 por ciento en peso de titanio en base al peso del compuesto óxido sólido que contenga titanio.

En un método de producción de un compuesto óxido sólido que contenga titanio, el compuesto óxido sólido  
55 puede ser puesto en contacto con una solución orgánica o acuosa del compuesto que contiene titanio antes de la calcinación. Por ejemplo, puede añadirse el titanio al compuesto óxido sólido para formar una pasta del compuesto óxido sólido en una solución del compuesto que contiene titanio y un disolvente adecuado tal como alcohol o agua. Son particularmente adecuados los alcoholes con uno a tres átomos de carbono a causa de su volatilidad y baja tensión superficial. Los alcóxidos de titanio, Ti(OR)<sub>4</sub>, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a unos 12 carbonos, son particularmente adecuados como fuente de titanio. Se utiliza una cantidad adecuada de solución para proporcionar la concentración deseada de titanio después del secado. El secado puede llevarse a cabo por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, dicho secado puede llevarse a cabo mediante filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización o secado flash. Este método se ejemplifica en las patentes U.S. 4,294,724;  
60 4,382,022; 4,402,864; 4,405,768; y 4,424,320.

En un segundo método, el titanio puede ser co-gelificado dentro del compuesto óxido sólido cuando el compuesto óxido sólido está siendo producido como se ejemplifica en U.S. 3,887,494; 3,119,569; 4,405,501; y 4,436,882.

## ES 2 254 430 T3

Si se añade el titanio antes de la calcinación, es adecuado cualquier compuesto de titanio soluble en agua o en solución orgánica que pueda impregnar el compuesto óxido sólido con titanio. En un método de co-precipitación, un compuesto de titanio del tipo de haluros de titanio, nitratos de titanio, sulfatos de titanio, oxalato de titanio, o alquiltitanatos, por ejemplo, se incorpora con un ácido o un silicato. El sulfato de titanilo ( $\text{TiOSO}_4$ ) disuelto en ácido sulfúrico es un compuesto particularmente adecuado. Si el titanio se deposita sobre la superficie de un compuesto óxido sólido ya formado, se prefieren haluros de titanio,  $\text{TiX}_4$ , en el que X es cloruro o bromuro, o alquiltitanatos,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , en el que R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a unos 12 carbonos.

Si se añade el titanio durante la calcinación, un método conveniente es vaporizar un compuesto de titanio volátil, tal como tetracloruro de titanio o tetrafluoruro de titanio, o un alquiltitanato,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a unos 12 carbonos, en una corriente gaseosa usada para contactar el compuesto óxido sólido.

Si se añade el titanio después de la calcinación, un método preferido es impregnar el compuesto óxido sólido con una solución de hidrocarburo del compuesto de titanio, preferiblemente un haluro de titanio o un alcoxilhaluro de titanio, tal como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiORCl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ , y similares, en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a unos 12 carbonos.

La calcinación se realiza en varias etapas en la producción del compuesto óxido sólido de titanio halurado. En general, la calcinación se realiza durante alrededor de un minuto hasta unas 100 horas, preferiblemente desde cerca de 1 hora hasta unas 50 horas, y más preferiblemente, de 3 a 20 horas. En general, la calcinación se realiza a una temperatura en una escala de  $200^\circ\text{C}$  hasta unos  $900^\circ\text{C}$ , preferiblemente desde unos  $300^\circ\text{C}$  hasta unos  $700^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente desde  $350^\circ\text{C}$  hasta  $600^\circ\text{C}$ . La calcinación puede realizarse en cualquier atmósfera adecuada. Alternativamente, la calcinación puede realizarse en una atmósfera oxidante, tal como, oxígeno o aire, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Para producir el compuesto óxido sólido de titanio halurado, el compuesto óxido sólido se pone también en contacto con al menos un compuesto halogenado. El compuesto halogenado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de cloro, compuestos de bromo y compuestos de flúor. El compuesto halogenado puede estar en fase líquida, o preferiblemente, en fase de vapor. Opcionalmente puede calcinarse el compuesto óxido sólido a unos  $100^\circ\text{C}$  hasta unos  $900^\circ\text{C}$  antes de ser puesto en contacto con el compuesto halogenado.

Puede usarse en esta invención cualquier método de fluorurar el compuesto óxido sólido conocido en la técnica. Un método corriente es impregnar el compuesto óxido sólido con una solución acuosa de una sal fluorurada antes de la calcinación, tal como fluoruro de amonio [ $\text{NH}_4\text{F}$ ], bifluoruro de amonio [ $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ], ácido fluorhídrico [ $\text{HF}$ ], silicofluoruro de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ], fluoroborato de amonio [ $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ], fluorofosfato de amonio [ $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ], y mezclas de los mismos.

En un segundo método, puede disolverse el compuesto de flúor en un compuesto orgánico, tal como un alcohol, y añadido al compuesto óxido sólido antes de la calcinación para minimizar la contracción de poros durante el secado. El secado puede realizarse por cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, secado al vacío, secado por pulverización, secado flash, y similares.

En un tercer método, puede incorporarse el compuesto de flúor en el gel formado cuando se produce un compuesto óxido sólido por adición al mismo de al menos una de las soluciones antes de la gelificación. Alternativamente, puede añadirse el compuesto de flúor al gel antes del secado. Los métodos de gelificación para producir un compuesto óxido sólido fueron discutidos anteriormente en esta descripción.

En un cuarto método, puede añadirse el compuesto de flúor durante la calcinación. En esta técnica, el compuesto de flúor se vaporiza en la corriente gaseosa usada para fluidificar el compuesto óxido sólido de forma que se fluorura desde la fase gaseosa. Además de algunos de los compuestos de flúor antes descritos, pueden usarse fluoruros orgánicos volátiles a temperaturas por encima de sus puntos de descomposición, o a temperaturas suficientemente altas para causar reacción. Por ejemplo, puede vaporizarse perfluorohexano, perfluorobenceno, ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético, acetato hexafluoroacetílico, y mezclas de ellos y ponerse en contacto con el compuesto óxido sólido a unos  $300^\circ\text{C}$  hasta unos  $600^\circ\text{C}$  en aire o nitrógeno. Puede usarse también compuestos de flúor inorgánicos, tales como ácido fluorhídrico o incluso flúor elemental.

La cantidad de flúor presente en el compuesto óxido sólido de titanio halurado es 2 a 50 por ciento en peso de flúor respecto al peso del compuesto óxido sólido de titanio halurado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado. Preferiblemente, es 3 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente, es de 4 a 20 por ciento en peso de flúor respecto al peso del compuesto óxido sólido de titanio halurado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado.

Cualquier método de poner en contacto el compuesto óxido sólido con el compuesto de cloro o el compuesto de bromo conocido en la técnica puede usarse en esta invención. En general, la puesta en contacto se realiza durante o después de la calcinación, preferiblemente durante la calcinación. Puede usarse cualquier compuesto de cloro o compuesto de bromo adecuado que pueda depositar cloro o bromo o los dos sobre el compuesto óxido sólido. Los compuestos de cloro y los compuestos de bromo adecuados incluyen compuestos volátiles o líquidos de cloruros o bromuros orgánicos y de cloruros o bromuros inorgánicos. Los compuestos de cloruros o bromuros orgánicos pueden

## ES 2 254 430 T3

seleccionarse del grupo que consiste en tetracloruro de carbono, cloroformo, dicloroetano, hexaclorobenceno, ácido tricloroacético, bromoformo, dibromometano, perbromopropano, fosgeno, y mezclas de los mismos. Los compuestos de cloruros o bromuros inorgánicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido clorhídrico gaseoso, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, tricloruro de boro, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, ácido bromhídrico, tribromuro de boro, tetrabromuro de silicio, y mezclas de los mismos. Adicionalmente, puede usarse gas cloro y bromo. Opcionalmente, puede también incluirse un compuesto de flúor cuando se pone en contacto el compuesto óxido sólido de zirconio con el compuesto de cloro o el compuesto de bromo para conseguir mayor actividad en algunos casos.

Si se usa un compuesto de cloro o un compuesto de bromo, tal como tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, o tricloruro de boro, puede también ser posible conseguir la cloruración o bromuración después de la calcinación, sea por deposición en fase vapor o incluso usando un disolvente anhidro.

La cantidad usada de cloruro o bromuro puede ser desde 0,01 a 10 veces el peso del compuesto óxido sólido de titanio halurado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado, preferiblemente es de 0,05 a 5 veces, más preferiblemente de 0,05 a 1 veces el peso del compuesto óxido sólido de titanio halurado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado.

En general, el compuesto óxido sólido se pone en contacto con el compuesto de cloro o el compuesto de bromo a una temperatura en la escala desde unos 25°C hasta unos 1000°C, preferiblemente desde unos 200°C hasta unos 700°C, y más preferiblemente desde 300°C hasta 600°C.

En otra realización de esta invención, puede añadirse un compuesto adicional al compuesto óxido sólido de titanio halurado para mejorar la actividad del compuesto organometálico. Por ejemplo, puede añadirse un metal adicional, tal como zinc, plata, cobre, antimonio, galio, estaño, níquel, tungsteno, y mezclas de ellos, por puesta en contacto del compuesto óxido sólido de titanio halurado con un compuesto metálico. Esto es especialmente útil si el compuesto óxido sólido debe ser clorurado durante la calcinación. Cuando se usan, estos metales se añaden en una cantidad de 0,01 a 10 milimoles por gramo de compuesto óxido sólido de titanio halurado, preferiblemente 0,1 a 5 milimoles por gramo, y más preferiblemente 0,5 a 3 milimoles por gramo de compuesto óxido sólido de titanio halurado.

Preferiblemente, se añade magnesio al compuesto óxido sólido de titanio halurado para aumentar la actividad del componente de titanio de la composición catalizadora mediante la puesta en contacto del compuesto óxido sólido de titanio halurado con un compuesto de magnesio. La cantidad de magnesio usada puede ser desde 0,01 a 10 milimoles por gramo de compuesto óxido sólido de titanio halurado, preferiblemente desde 0,1 a 5 milimoles por gramo, más preferiblemente 0,1 a 1 milimoles por gramo de compuesto óxido sólido de titanio halurado. Si se añade magnesio, puede hacerse antes o después de la calcinación. Un método preferido de añadir magnesio es poner en contacto un compuesto organomagnesio en una solución de hidrocarburo con el compuesto óxido sólido de titanio halurado. Ejemplos de tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, dialquilmagnesio, haluro de alquilmagnesio, alcóxido o ariloxidos de magnesio.

El compuesto óxido sólido de cromo fluorurado comprende flúor, cromo y un compuesto óxido sólido. Los compuestos óxidos sólidos discutidos anteriormente pueden utilizarse para producir el compuesto óxido sólido de cromo fluorurado. El flúor puede añadirse al compuesto óxido sólido como se ha discutido anteriormente para el compuesto óxido sólido de titanio halurado. El cromo puede añadirse al compuesto óxido sólido como se ha discutido previamente para el titanio. Ejemplos de compuestos de cromo incluyen, pero no se limitan a, trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), cromato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ), dicromato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), acetato crómico ( $\text{Cr}_2\text{H}_3\text{O}_3$ ), nitrato crómico ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ), cloruro cromoso ( $\text{CrCl}_2$ ), cromo(0) bis-benceno ( $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ), cromoceno ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ ), y mezclas de los mismos. La cantidad de cromo presente está en la escala de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente, 0,5 a 5% en peso, y más preferiblemente, 0,8 a 3% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso de compuesto óxido sólido de cromo antes de la calcinación.

Un tercer método de incorporar el componente polimérico de alto peso molecular es producir un sistema catalizador de metalloceno que comprende dos componentes de metalloceno con un primer componente de metalloceno que produce el polímero base y un segundo componente de metalloceno que produce el componente polimérico de alto peso molecular. De nuevo, esto puede conseguirse antes de la introducción en la zona de polimerización o en la zona de polimerización.

Para conseguir mejoras en la claridad de películas sopladas hechas del polímero base, el componente polimérico de alto peso molecular puede incorporarse como se ha descrito previamente mediante modificación del sistema catalizador, o puede también incorporarse después de la producción en la zona de polimerización, tal como, por mezclado en fusión del polímero base y el componente polimérico de alto peso molecular conjuntamente. Preferiblemente, la mejora de claridad se obtiene mediante modificación del catalizador ya que no se necesita mezclar.

La polimerización puede llevarse a efecto de muchas maneras conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, en condiciones de fase gaseosa, solución o pasta, para efectuar la polimerización. Puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros de etileno. Por ejemplo, puede utilizarse un reactor agitado para un proceso discontinuo, o puede llevarse a cabo la reacción de forma continua en un reactor de circulación

o en un reactor continuamente agitado. Son conocidos en la técnica procesos que pueden polimerizar monómeros en polímeros usando los sistemas de catalizador de esta invención, tales como, por ejemplo, polimerización en pasta, polimerización en fase gaseosa, polimerización en solución, y combinaciones multi - reactor de los mismos.

5 Una técnica preferida de polimerización la que se denomina como una forma de partícula, o proceso en pasta, en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero se hincha o entra en solución. Se prefiere particularmente un reactor de circulación. Tales técnicas de polimerización son bien conocidas en la técnica y se han divulgado, por ejemplo, en Norwood, U.S. 3,248,19. Además, se prefiere aún más usar isobutano como diluyente en una polimerización en pasta. Pueden encontrarse ejemplos de dicha tecnología en las patentes U.S. 4,424,341; 10 4,51,885; 4,613,484; 4,737,280; y 5,597,892.

La temperatura preferida en el proceso de forma de partícula está dentro del rango de unos 185°F hasta unos 230°F (unos 85°C hasta unos 110°C), aunque pueden usarse temperaturas mayores o menores. Dos métodos de polimerización preferidos para el proceso en pasta son los que emplean un reactor de circulación del tipo divulgado por Norwood 15 y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados bien en serie, en paralelo o combinaciones de ellos en donde las condiciones de reacción pueden ser diferentes en los diferentes reactores.

Los monómeros útiles en esta invención son hidrocarburos insaturados que tienen de 2 a unos 20 átomos de carbono. Actualmente, se prefiere cuando el monómero se selecciona del grupo que está compuesto de etileno, propileno, 20 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y mezclas de los mismos. Sin embargo, cuando se desea un homopolímero, es más preferible usar etileno, o propileno, como monómero. Adicionalmente, cuando se desea un copolímero, es más preferible usar etileno y hexeno como monómeros. La densidad del polímero puede controlarse variando la relación de comonomero a monómero en la zona de polimerización.

25 El peso molecular de la composición polimérica puede controlarse por varios medios conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, ajustando la temperatura (altas temperaturas dan bajo peso molecular), introduciendo o variando la cantidad de hidrógeno para alterar el peso molecular, y variando los componentes catalizadores en el sistema catalizador.

### 30 Ejemplos

#### *Procedimientos de polimerización*

35 Se prepararon copolímeros de etileno en un proceso continuo de forma de partícula (también conocido como un proceso en pasta) mediante la puesta en contacto de un sistema catalizador con monómeros etileno y 1-hexeno. El sistema catalizador consistía en dicloruro de zirconio bis(n-butil-ciclopentadienilo), un cocatalizador, y Catalizador A, B, o C, los cuales se describen a continuación en esta descripción. Se seleccionaron el medio y la temperatura de forma que el copolímero se produjo como partículas sólidas y se recuperó en esa forma. El etileno que se había secado 40 sobre alúmina activada se usó como monómero. Como diluyente se usó isobutano que había sido desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina. Se prepararon copolímeros de etileno en un proceso continuo de forma de partícula (también conocido como un proceso en pasta) mediante la puesta en contacto de un primer catalizador con monómeros etileno y 1-hexeno. Se seleccionaron el medio y la temperatura de forma que el copolímero se produjo como partículas sólidas y se recuperó en esa forma. El etileno que se había secado sobre alúmina activada se usó 45 como monómero. Como diluyente se usó isobutano que había sido desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina.

Un bucle de tubería de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido con un volumen de 23 galones (87 litros) se utilizó como reactor. Se usó isobutano líquido como diluyente, y ocasionalmente se añadió algo de hidrógeno para regular 50 el peso molecular del copolímero de etileno. La presión del reactor fue unos 4 Mpa (unos 580 psi). La temperatura del reactor fue 80°C. El reactor se operó para tener un tiempo de permanencia de 1,25 horas. Se añadió catalizador mediante un alimentador circulante de retención esférico de 0,35 cc. En condiciones de régimen permanente, el régimen de alimentación de isobutano fue de unos 46 litros por hora, el régimen de alimentación de etileno fue unos 13,6 kg/h, y el régimen de alimentación de 1-hexeno se varió para controlar la densidad del copolímero de etileno. 55 La concentración de etileno en el diluyente fue -12 moles por ciento. Las concentraciones de catalizador en el reactor iban desde 0,001 a cerca de 1 por ciento en peso en base al peso del contenido del reactor. El copolímero de etileno se retiró del reactor a un régimen de unos 11,4 kg (25 libras) por hora y se recuperó en una cámara de separación. Se usó un secador Vulcan para secar el copolímero de etileno bajo nitrógeno a unos 60-80°C.

60 Se añadió también como se ha indicado un cocatalizador, trietilaluminio (TEA), en una concentración de unas 10 a 100 partes por millón en peso en base al peso del diluyente. Para evitar una acumulación estática en el reactor, se añadió una pequeña cantidad (<5 ppm de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido usualmente como Stadis® 450. Se añadió dicloruro de zirconio bis(n-butil-ciclopentadienilo) al reactor como una solución en isobutano para conseguir una concentración en el reactor de 0,5 a 1,5 partes por millón en base al peso del diluyente. El metaloceno, 65 el cocatalizador TEA, y Catalizador A, B, o C se añadieron en un recipiente de precontacto en el que se les permitió entrar en contacto entre sí durante unos 10 minutos antes de ser introducidos en el reactor y puestos en contacto con los monómeros.

## ES 2 254 430 T3

Los recorridos de polimerización se hicieron también en un reactor autoclave de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino girando a 400 revoluciones por minuto (rpm). El reactor se rodeó con una camisa metálica que contenía metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, lo cual permitió un control preciso de la temperatura dentro de medio grado Celsius, con la ayuda de instrumentos electrónicos de control.

A menos que se indique otra cosa, en primer lugar, se cargó una pequeña cantidad (0,01 a 0,10 gramos normalmente) de Catalizador A, B, o C bajo nitrógeno en el reactor seco. A continuación, se añadieron 2,0 mililitros de una solución de tolueno conteniendo 0,5 por ciento en peso de dicloruro de zirconio bis(n-butyl-ciclopentadienilo), seguido de 0,6 litros de isobutano líquido. Luego, se añadió 1,0 mililitros de una solución 1,0 molar de trietilaluminio en heptano (TEA), seguido de otros 0,6 litros de isobutano líquido. Luego, se calentó el reactor hasta una temperatura especificada, generalmente 90°C, y finalmente se añadió etileno al reactor para llegar a una presión fijada, normalmente 3,8 Mpa (550 psig) para producir una mezcla de reacción.

La mezcla de reacción fue dejada en agitación durante cerca de una hora normalmente. A medida que se consumía el etileno, más etileno se introdujo para mantener la presión. Se tomó nota de la actividad mediante el registro del flujo de etileno en el reactor para mantener la presión establecida.

Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno, y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polvo granulado de polímero. En todos los casos, el reactor estaba limpio sin indicación de ninguna incrustación, revestimiento u otras formas de suciedad. El polvo de polímero fue entonces extraído y pesado. La actividad se especificó en gramos de polímero producido por gramo de Catalizador A, B, o C cargado por hora.

### 25 *Materias Primas y Diluyente*

El etileno utilizado fue etileno de calidad polimerización obtenido de Union Carbide Corporation. El etileno se purificó luego aún más a través de una columna de 0,6 cm (1/4 de pulgada) de granulado de alúmina Alcoa A201 que había sido activada a 250°C en nitrógeno. El isobutano utilizado fue de calidad polimerización obtenido de Philips Petroleum Co., Borger, Texas. Se purificó más por destilación, y entonces se pasó a través de una columna de 0,6 cm (1/4 de pulgada) de granulado de alúmina Alcoa A201 que había sido activada a 250°C en nitrógeno. El 1-hexeno fue de de calidad polimerización obtenido de Chevron.Chemicals. Se purificó más por inertización por nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13X que había sido activado a 250°C.

### 35 *Preparación del Catalizador*

#### Catalizador A

Se obtuvo una sílice-alúmina de W.R. Grace como MS 13-110 conteniendo 13% en peso de alúmina y 87% en peso de sílice. La sílice-alúmina tenía un volumen de poros de unos 1,2 cc/g y un área superficial de unos 450 metros cuadrados por gramo. Se impregnaron 800 gramos de sílice-alúmina con 1500 mililitros de una solución acuosa que contenía 80 gramos de bifluoruro de amonio para producir una mezcla. La mezcla se secó después en un horno de vacío durante una noche a 110°C, se empujó a través de una malla, y se activó por calcinación en aire seco a 450°C durante seis horas para producir una sílice-alúmina fluorurada.

#### 45 Catalizador B

470,83 gramos de la misma sílice-alúmina usada para el Catalizador A se calcinaron en aire seco a 300°C durante doce horas para producir una sílice-alúmina calcinada. Después, la sílice-alúmina calcinada se impregnó hasta justo un poco más del punto de humedad incipiente con una solución que contenía 169 gramos de etóxido de titanio (o cerca del 3% en peso de Ti) en 500 mls de heptano para producir una primera mezcla. La primera mezcla se agitó a conciencia para asegurar una humedad uniforme y luego se secó en un horno de vacío durante una noche a 140°C con una ligera purga de nitrógeno. Luego, se añadió una solución de 47 gramos de bifluoruro de amonio en 500 mls de agua a la primera mezcla para producir una segunda mezcla. La segunda mezcla se secó al vacío durante una noche a 140°C para producir una segunda mezcla seca. La segunda mezcla seca contenía ceca de un 6% en peso de titanio y 10% en peso de bifluoruro de amonio. La segunda mezcla seca fue luego calcinada en aire seco a 450°C durante seis horas para producir una sílice-alúmina de titanio fluorurada.

#### 60 Catalizador C

750 gramos de sílice-alúmina descrita anteriormente se impregnaron con 1500 ml de una solución acuosa que contenía 38 gramos de bifluoruro de amonio y 30 gramos de trióxido de cromo para dar 2% en peso de cromo en la sílice-alúmina para producir una mezcla. Después de secarse en un horno de vacío durante una noche a 110°C, la mezcla se activó por calcinación en aire seco a 600°C durante cinco horas en un lecho fluido para producir una sílice-alúmina de cromo fluorurada.

## ES 2 254 430 T3

### *Formación de película por soplado*

Se fabricaron películas a partir de las composiciones poliméricas de esta invención y de otros polímeros con fines de comparación usando una o dos líneas de proceso de película soplada o una línea de lámina fundida. Una línea de proceso de película soplada usó un extrusor Davis-Standard de 3,8 cm (1,5 pulgadas) de diámetro con un L/D de 24:1, con una temperatura del cilindro de 190°C a 200°C, una velocidad de husillo de 115 rpm, y una salida de 27,3 kg (60 libras) a la hora. El extrusor Davis-Standard alimentó una boquilla Sano de 10,2 cm (4 pulgadas) de diámetro con una holgura de boquilla de 0,15 cm (0,060 pulgadas). Las películas de normalmente 0,0025 - 0,0013 cm (0,0010 - 0,0005 pulgadas, 1 a 0,5 milésimas) se soplaron con un coeficiente de amplificación de 2,5:1 y un régimen de producción de 245 m/min (805 pies/min). Las alturas de escarcha estuvieron usualmente en la escala de 15,2 - 30,5 (6-12 pulgadas). El enfriamiento se realizó usando un anillo de aire de doble labio usando un aire de laboratorio (ambiente) a unos 24-27°C (75-80°C). Después del enfriamiento, la película pasó a través de un conjunto de columna receptora de madera y rodillo de laminación, con una anchura aplanada resultante de 40 cm (15,7 pulgadas). Estas particulares condiciones de procesamiento se eligieron porque las propiedades de la película así obtenida son representativas de las obtenidas en condiciones de soplado de película más amplias, a escala comercial.

La segunda línea de proceso de soplado usaba un extrusor Egan de 8,9 cm (3,5 pulgadas) de diámetro con un cilindro liso Egan L/D de 24:1, sin acanaladuras teniendo un husillo de dos etapas con sección de mezclado Dulmage. El extrusor Egan alimentó una boquilla Sano de 20,5 cm (8 pulgadas) de diámetro con una ranura de boquilla de 0,15 cm (0,060 pulgadas). De esta manera, se sopló una burbuja de 127 cm (50 pulgadas) con un coeficiente de amplificación de 2:1 y 61 cm (24 pulgadas) de altura de escarcha. La burbuja aplanada era de 127 cm (50 pulgadas). Las temperaturas normales de fusión iban desde 210°C a 250°C.

Las películas fundidas fueron hechas en un Randcastle Microtruder CF [Modelo RC-0625] que consistía en un extrusor de husillo simple de sobremesa de 5/8 de pulgada (16 mm). El extrusor se equipó con una boquilla de ranura ancha con una ranura de boquilla de 0,020 pulgadas (0,5 mm). Las temperaturas del extrusor y la boquilla se mantuvieron a 204°C (400°F) y 215°C (420°F), respectivamente, dando como resultado una temperatura de fusión de 196°C (385°F). La velocidad del husillo se ajustó para mantener un régimen de salida constante de unos 520 g/hora. La fase fundida se templó a medida que salía usando un par de chorros de aire de alta velocidad, mantenidos 1 pulgada (25 mm) por encima y por debajo de la fase fundida y a una distancia de 4 pulgadas (100 mm) aguas abajo de la salida de la boquilla. La película, tras la cristalización y solidificación, se condujo a través de una pareja de rodillos primario y secundario a un bobinador de película. La velocidad de bobinado se ajustó para mantener un espesor nominal de película de 3 milésimas (75 micras) para todas las muestras.

### *Ensayos del polímero*

La densidad aparente se determinó en kg/cm (lbs/ft) pesando un cilindro graduado de 100 ml en el que se había quitado ligeramente la pelusa de polímero.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión enfriada a unos 15°C por hora, y acondicionada durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505-68 y ASTM D1928, procedimiento C.

El Índice de Flujo de Fusión (MI) en gramos de polímero por diez minutos se determinó según ASTM D1238, condición 190/2, a 190°C con un peso de 2160 gramos.

El índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238, Condición 190/2.16, a 190°C con un peso de 21600 gramos.

Los pesos moleculares y las distribuciones por pesos moleculares se obtuvieron usando un cromatógrafo de permeación sobre gel (GPC) Waters 150 CV con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un régimen de flujo de 1 ml/min a una temperatura de 140°C. Se empleó BHT (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) en una concentración de 1,0 g/l como estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 220 microlitros con una concentración nominal de polímero de 0,3 g/l (a temperatura ambiente). Se llevó a cabo la disolución de la muestra en TCB estabilizado mediante calentamiento a 160-170°C durante 20 horas con una agitación suave ocasional. La columna era dos columnas Waters HT-6E (7,8 x 300 mm). Se calibraron las columnas con una columna amplia lineal de polietileno (polietileno BHB 5003 de Philips Marlex®) para la que se había determinado el peso molecular.

La turbidez se determinó según ASTM D-1003. Se empleó un medidor de turbidez Gardner XL211.

El brillo se determinó según ASTM D-2457.

### *Ejemplo 1*

La sílice-alúmina de titanio fluorurada (Catalizador B) se ensayó para actividad de polimerización en el reactor autoclave de 2,2 litros con 1 ml de TEA, pero no metalloceno. Produjo 53 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina de titanio fluorurada por hora. El polímero tenía un índice de fusión cero, un Hlmi cero, y un peso mole-

## ES 2 254 430 T3

cular promedio de viscosidad de 2,4 millones. En consecuencia, la sílice-alúmina de titanio fluorurada produjo un componente polimérico de alto peso molecular que puede usarse para producir la composición polimérica de esta invención.

5 La sílice-alúmina de titanio fluorurada fue después ensayada de nuevo para actividad de polimerización como se hizo anteriormente, con la excepción de que se añadió un metalloceno al reactor para producir también una composición polimérica. Se observó una actividad muy mejorada de 4680 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina de titanio fluorurada por hora. De esta manera, la composición polimérica obtenida fue una combinación de una cantidad muy pequeña (cerca de 1,1%) de un componente polimérico de un peso molecular extremadamente alto de la sílice-alúmina de titanio fluorurada y una mayoría de polímero de bajo peso molecular producido a partir del catalizador de metalloceno. La sílice-alúmina de titanio fluorurada tuvo así una contribución a un componente polimérico de alto peso molecular igual a cerca del 1% de la composición bimodal polimérica. La composición polimérica tenía un índice de flujo de fusión de alta carga de 3,67 y un índice de fusión de 0,22. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

| Evaluación a escala de banco de la sílice-alúmina de titanio fluorurada (Catalizador B) Con y Sin Metalloceno |                        |                           |                        |                           |                   |                 |
|---|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| Recorrido #   | Condición de recorrido | Catalizador B cargado (g) | Polímero producido (g) | Tiempo de recorrido (min) | Actividad (g/g/h) | HLMI (g/10 min) |
| 100   | Con Metalloceno        | 0,0350                    | 178                    | 65,2                      | 4680              | 2,5             |
| 110   | Sin Metalloceno        | 0,5428                    | 30                     | 62,1                      | 53                | 0               |
| * Actividad - gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina de titanio fluorurada por hora                   |                        |                           |                        |                           |                   |                 |

### Ejemplo 2

35 Se usaron luego ambos catalizadores A y B en el reactor de circulación de 87 litros (23 galones) con dicloruro de zirconio bis(n-butyl-ciclopentadienilo) para producir polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Ambos catalizadores A y B tuvieron actividad similar. En esta progresión adosada, es fácil ver el efecto del componente polimérico de alto peso molecular producido por el Catalizador B. Estos resultados se representan en la Tabla 2. Se advierte que aunque el ratio HLMI/MI no cambia de forma notable, hay una elevación sustancial en la densidad aparente del polímero desde cerca de 0,3 kg/cm (20 lbs/pie) a cerca de 0,37 kg/cm (25 lbs/pie). Este incremento de la densidad aparente supone un incremento de la producción de polímero.

TABLA 2

| Recorrido #  | Rxn Temp °C (°F) | Índice Fusión (g/10 min) | HLMI (g/10 min) | HLMI / MI | Densidad (g/cc) | Densidad aparente kg/cm (lbs/pie) |
|--|------------------|--------------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------------------------|
| Catalizador A (sílice-alúmina fluorurada) contenía solamente 10% NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> , 450°C         |                  |                          |                 |           |                 |                                   |
| 200  | 85 (185)         | 4,45                     | 73,1            | 16,42     |                 | 0,301 (20,2)                      |
| 210  | 85 (185)         | 3,76                     | 64,63           | 17,18     |                 | 0,295 (19,8)                      |
| 220  | 85 (185)         | 3,94                     | 65,04           | 16,51     |                 | 0,301 (20,2)                      |
| 230  | 85 (185)         | 3,86                     | 61,19           | 15,85     |                 | 0,301 (20,2)                      |
| Catalizador B (sílice-alúmina de titanio fluorurada) contenía 6% Ti, 10% NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> , 450°C |                  |                          |                 |           |                 |                                   |
| 240  | 85 (185)         | 2,84                     | 43,25           | 15,22     |                 | 0,361 (24,2)                      |
| 250  | 85 (185)         | 2,76                     | 40,09           | 14,52     |                 | 0,358 (24,9)                      |
| 260  | 85 (185)         | 2,56                     | 43,25           | 16,89     |                 | 0,358 (24,9)                      |
| 270  | 79 (175)         | 3,51                     | 54,34           | 15,5      |                 | 0,343 (23,0)                      |

## ES 2 254 430 T3

### Ejemplo 3

Ambos catalizadores A y B se usaron en el reactor de circulación antes descrito de 87 litros (23 galones) con dicloruro de zirconio bis(n-butil-ciclopentadienilo) a 80°C con 1-hexeno como comonomero para producir clases de polímero en película lineal de baja densidad. Estos polímeros se muestran en la Tabla 3.

El análisis GPC de los polímeros usando un detector viscosímetro demostró que el polímero producido con el Catalizador C contenía componente polimérico de alto peso molecular. Una inspección cuidadosa reveló que el polímero del Catalizador C contenía alrededor del 2,8% de su polímero por encima de un peso molecular de un millón, mientras que polímero producido por el Catalizador A no contenía casi nada.

El polímero del Catalizador A y el polímero de la invención producido usando el Catalizador C se soplaron con éxito para producir una película gruesa de 0,0025 cm (1 milésima) en la segunda línea de procesamiento antes descrita. La película producida usando la composición polimérica de la invención tuvo una resistencia mejorada en fase fundida. El índice de fusión de la película producida usando el Catalizador A fue 0,78 g/10 min, 0,90 g/10 min, y 0,94 g/10 min, mientras la película producida usando la composición polimérica de la invención producida con el Catalizador C tuvo un índice de fusión de 1,16 g/10 min, y 2,03 g/10 min.

Las propiedades ópticas de la película se muestran también en la Tabla 3. El polímero alto molecular producido con el Catalizador C contenido en la composición polimérica resultó en propiedades ópticas mejoradas. La turbidez de la película usando el polímero producido con el Catalizador A fue 9,92%, 15,13%, y 12,7%, mientras que la turbidez de la película usando la composición polimérica inventiva con el Catalizador C fue 7,83%, y 6,6%. El brillo de usando la composición polimérica producida con el Catalizador C mejoró también respecto a la película producida a partir del polímero producido con el Catalizador A.

TABLA 3

| Recorrido | Catalizador | Índice de Fusión (g/10 min) | Densidad (g/cc) | Turbidez (%) | Brillo 60 (%) |
|-----------|-------------|-----------------------------|-----------------|--------------|---------------|
| 300       | A           | 0,94                        | 0,9184          | 9,92         | 98,43         |
| 310       | A           | 0,90                        | 0,9171          | 15,13        | 79,17         |
| 320       | A           | 0,78                        | 0,9189          | 12,7         | 87,00         |
| 330       | C           | 1,16                        | 0,9198          | 7,83         | 101,87        |
| 340       | C           | 2,03                        | 0,9185          | 6,6          |               |

### Ejemplo 4

Otra demostración de las propiedades mejoradas de la composición polimérica puede verse mediante el siguiente estudio de mezclado. Un LLDPE en base a metalloceno, disponible comercialmente de Phillips Petroleum Company como calidad D143, se mezcló con cantidades variables de otro polímero de polietileno de baja densidad, también vendido comercialmente por Phillips Petroleum Company como D257. Se usó D143 como polímero base y tenía un índice de fusión de 1,3 g/10 min, una densidad de 0,916 g/cc, polidispersidad (Mw/Mn) de 2,3, y por determinación GPC, no contenía apenas polímero con peso molecular superior a un millón. Se utilizó D257 como el componente polimérico de alto peso molecular. El D257 es un polímero en base a cromo de baja densidad y amplia distribución por peso molecular que contiene un componente polimérico de alto peso molecular. Tenía un índice de fusión de 0,2 g/10 min y una densidad de 0,923 g/cc. Mediante análisis GPC, se estimó que el D257 contenía cerca del 10,3% en peso de polímero con peso molecular superior a un millón.

Estos dos polímeros se mezclaron conjuntamente durante el soplado de película de la segunda línea de proceso antes descrita, y luego se formaron como película de 1 milésima de espesor. El menor incremento de D257 añadido fue el 20% de la composición polimérica, lo que significa cerca del 2,1% en peso del polímero contenido en la composición polimérica con peso molecular superior a un millón. Esta cantidad facilitó una reducción en el ya bajo valor de turbidez. Los resultados de este estudio se representan en la Tabla 4.

## ES 2 254 430 T3

TABLA 4

| D143 mezclado con D257 |              |             |
|------------------------|--------------|-------------|
| Polímero               | Turbidez (%) | Brillo @ 60 |
| 100% D143              | 16.8         | 37          |
| 100% D143              | 11.4         | 50          |
| 80% D143 + 20% D257    | 9.3          | 57          |

### 15 Ejemplo 5

Se realizó otro estudio de mezclado en el que se mezcló D257 con otro polímero base derivado del metalloceno. Este polímero base tenía un índice de fusión de 1 g/10 min, una densidad de 0,926 g/cc, y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,4. Solamente se mezcló un 3% de D257 con 97% del polímero base, de forma que la composición polimérica contenía cerca de un 0,3% de polímero con peso molecular superior a un millón. Se transformó entonces en una película de 1 milésima usando la línea de procesamiento de película descrita anteriormente. Incluso esta pequeña cantidad de componente polimérico de alto peso molecular añadido facilitó una mejora significativa en claridad. Estos datos se han resumido en la Tabla 5.

TABLA 5

| Polímero mezclado       |                 |              |
|-------------------------|-----------------|--------------|
| Tipo de Polímero        | Densidad (g/cc) | Turbidez (%) |
| Polímero Base           | 0,926           | 30,2         |
| Polímero Base + 3% D257 | 0,926           | 18,9         |

Aunque esta invención se ha descrito en detalle a efectos ilustrativos, no se pretende que esté limitada por ello sino que se pretende que cubra todos los cambios y modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la misma.

### 40 Ejemplo 6

Se llevó a cabo otro estudio en el que se mezcló D257 con otro polímero base derivado del metalloceno. Este polímero base tenía un índice de fusión de 1 g/10 min, una densidad de 0,920 g/cc, y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,4. Solamente se mezcló un 5% de D257 con 95% del polímero base, de forma que la composición polimérica contenía cerca de un 0,5% de polímero con peso molecular superior a un millón. Se transformó entonces en una película de 0,0025 cm (1 milésima) usando la primera línea de procesamiento de película soplada descrita anteriormente. Incluso esta pequeña cantidad de componente polimérico de alto peso molecular añadido facilitó una mejora significativa en las propiedades ópticas como puede verse por la reducción de la turbidez. Estos datos se han resumido en la Tabla 5.

TABLA 6

| Polímero mezclado       |                 |              |
|-------------------------|-----------------|--------------|
| Tipo de Polímero        | Densidad (g/cc) | Turbidez (%) |
| Polímero Base           | 0,920           | 22,6         |
| Polímero Base + 5% D257 | 0,920           | 8,8          |

Aunque esta invención se ha descrito en detalle a efectos ilustrativos, no se pretende que esté limitada por ello sino que se pretende que cubra todos los cambios y modificaciones dentro del alcance de la misma.

## ES 2 254 430 T3

### REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para producir una composición polimérica, comprendiendo dicho proceso la incorporación de un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular y un componente polimérico de alto peso molecular para producir dicha composición polimérica;

en donde dicho polímero de base es un polímero de etileno que tiene un Mw/Mn menor de 5 y un índice del flujo de fusión desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min; y

10 en donde dicho componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que al menos una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular de más de un millón, siendo incorporado dicho componente polimérico de alto peso molecular en una cantidad para dar 0,1 a 10% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

15 2. Un proceso para incrementar la claridad de la película soplada de un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular, comprendiendo dicho proceso incorporar con dicho polímero de base un componente polimérico de alto peso molecular para producir dicha composición polimérica;

20 en donde dicho polímero de base es un polímero de etileno que tiene un Mw/Mn menor de 5 y un índice del flujo de fusión desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min; y

25 en donde dicho componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que al menos una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular de más de un millón, siendo incorporado dicho componente polimérico de alto peso molecular en una cantidad para dar 0,1 a 10% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

30 3. Un proceso para incrementar la densidad aparente de un polímero de base con distribución estrecha por peso molecular, comprendiendo dicho proceso incorporar con dicho polímero de base un componente polimérico de alto peso molecular para producir dicha composición polimérica;

en donde dicho polímero de base es un polímero de etileno que tiene un Mw/Mn menor de 5 y un índice del flujo de fusión desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min; y

35 en donde dicho componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que al menos una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular de más de un millón, siendo incorporado dicho componente polimérico de alto peso molecular en una cantidad para dar 0,1 a 10% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

40 4. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho Mw/Mn de dicho polímero base es menor que 4,0.

5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, en el que dicho índice de flujo de fusión de dicho polímero base está en una escala desde 0,5 g/10 min a 10 g/10 min.

45 6. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 5, en el que dicho polímero base está producido por un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizador de metalloceno, catalizadores Ziegler con haluros de magnesio y titanio, y catalizador de cromo.

50 7. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6, en el que dicho Mw/Mn de dicho polímero base es menor que 3,0.

8. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 7, en el que dicho índice de flujo de fusión de dicho polímero base está en una escala desde 0,8 g/10 min a 5,0 g/10 min.

55 9. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 8, en el que dicho polímero base tiene una densidad en una escala de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc.

10. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 9, en el que dicho polímero base tiene una densidad en una escala de 0,915 g/cc a 0,93 g/cc.

60 11. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-3, en el que dicho componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar 0,5% a 5% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

65 12. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 11, en el que dicho componente polimérico de alto peso molecular está producido a partir de un catalizador consistente en catalizadores Ziegler en base a haluros de titanio, haluros de zirconio, alquilos de zirconio, catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de metalloceno, y mezclas de los mismos.

## ES 2 254 430 T3

13. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 12, en el que dicho componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar 1% a 3% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.
- 5 14. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 13, en el que dicho componente polimérico de alto peso molecular contiene también una cantidad sustancial de polímero de peso molecular inferior a un millón con la condición de que dicho componente polimérico de alto peso molecular tenga una cantidad suficiente de polímero por encima de un millón de peso molecular que contribuya la cantidad adecuada de componente polimérico de alto peso molecular.
- 10 15. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-3, en el que dicha incorporación de dicho componente polimérico de alto peso molecular con dicho polímero base ocurre en una zona de polimerización mediante la modificación de un sistema catalizador de polimerización antes o después de que se añada dicho sistema catalizador de polimerización a dicha zona de polimerización para producir dicho polímero base y dicho componente polimérico de alto peso molecular.
- 15 16. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 15, en el que dicha modificación de dicho sistema catalizador de polimerización se consigue añadiendo un segundo componente de metal de transición a dicho sistema catalizador de polimerización el cual es entonces capaz de generar simultáneamente dicho polímero base y dicho componente polimérico de alto peso molecular.
- 20 17. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 15, en el que el sistema catalizador de polimerización comprende dos componentes de metaloceno con un primer componente de metaloceno que produce dicho polímero base y un segundo componente de metaloceno que produce dicho componente polimérico de alto peso molecular.
- 25 18. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 16, en el que dicha modificación de dicho sistema catalizador de polimerización ocurre mientras está en una zona de polimerización al añadir dicho segundo componente de metal de transición el cual reaccionará con dicho sistema catalizador de polimerización para producir componente polimérico de alto peso molecular.
- 30 19. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 18, en el que dicho sistema catalizador de polimerización comprende un metaloceno y en el que dicho segundo componente de metal de transición es un componente de titanio o cromo.
- 35 20. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 19, en el que dicho segundo componente de metal de transición es una sílice-alúmina de titanio fluorurada o una sílice-alúmina de cromo fluorurada.
- 40 21. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, en el que dicha incorporación de dicho componente polimérico de alto peso molecular y dicho polímero base para mejorar la claridad de película soplada de dicho polímero base ocurre mezclando dicho componente polimérico de alto peso molecular y dicho polímero base después de que dicho componente polimérico de alto peso molecular y dicho polímero base se han producido de forma separada.
- 45 22. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2, en el que dicho polímero base y dicho componente polimérico de alto peso molecular están producidos por un proceso que comprende poner en contacto etileno, 1-hexeno, dicloruro de zirconio bis(n-butyl-ciclopentadienilo), una sílice-alúmina de cromo fluorurada, y trietilaluminio en una zona de polimerización bajo condiciones de polimerización.
- 50 23. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 3, en el que dicho polímero base y dicho componente polimérico de alto peso molecular están producidos por un proceso que comprende poner en contacto etileno, 1-hexeno, dicloruro de zirconio bis(n-butyl-ciclopentadienilo), una sílice-alúmina de titanio fluorurada, y trietilaluminio en una zona de polimerización bajo condiciones de polimerización.
- 55 24. Una composición polimérica obtenible mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-23.
- 60 25. Una composición polimérica que comprende un polímero base con distribución estrecha por peso molecular y un componente polimérico de alto peso molecular;
- 65 en donde dicho polímero de base es un polímero de etileno que tiene un Mw/Mn menor de 5 y un índice del flujo de fusión desde 0,2 g/10 min hasta 20 g/10 min; y
- en donde dicho componente polimérico de alto peso molecular tiene una distribución por peso molecular tal que al menos una parte sustancial de sus moléculas tiene un peso molecular de más de un millón, siendo incorporado dicho componente en una cantidad para dar cerca de 0,1 a cerca de 10% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.
26. Una composición de acuerdo a la reivindicación 25, en la que dicho Mw/Mn de dicho polímero base es menor que 4,0.
27. Una composición de acuerdo a la reivindicación 26, en la que dicho índice de flujo de fusión de dicho polímero base está en una escala desde 0,5 g/10 min a 10 g/10 min.

## ES 2 254 430 T3

28. Una composición de acuerdo a la reivindicación 27, en la que dicho polímero base está producido por un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizador de metalloceno, catalizadores Ziegler con haluros de magnesio y titanio, y catalizador de cromo.

5 29. Una composición de acuerdo a la reivindicación 28, en la que dicho Mw/Mn de dicho polímero base es menor que 3,0.

10 30. Una composición de acuerdo a la reivindicación 29, en la que dicho índice de flujo de fusión de dicho polímero base está en una escala desde 0,8 g/10 min a 5,0 g/10 min.

31. Una composición de acuerdo a la reivindicación 30, en la que dicho polímero base tiene una densidad en una escala de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc.

15 32. Una composición de acuerdo a la reivindicación 31, en la que dicho polímero base tiene una densidad en una escala de 0,915 g/cc a 0,93 g/cc.

20 33. Una composición de acuerdo a la reivindicación 32, en la que dicho componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar 0,5% a 5% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

25 34. Una composición de acuerdo a la reivindicación 33, en la que dicho componente polimérico de alto peso molecular está producido a partir de un catalizador consistente en catalizadores Ziegler en base a haluros de titanio, haluros de zirconio, alquilos de zirconio, catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de cromoceno, catalizadores de metalloceno, y mezclas de los mismos.

35 35. Una composición de acuerdo a la reivindicación 34, en la que dicho componente polimérico de alto peso molecular que se incorpora está en una cantidad para dar 1% a 3% en peso, en base al peso total de dicha composición polimérica, de dichas moléculas que tienen un peso molecular mayor que un millón.

30 36. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 34, en el que dicho componente polimérico de alto peso molecular contiene también una cantidad sustancial de polímero de peso molecular inferior a un millón con la condición de que dicho componente polimérico de alto peso molecular tenga una cantidad suficiente de polímero por encima de un millón de peso molecular que contribuya la cantidad adecuada de componente polimérico de alto peso molecular.

35

40

45

50

55

60

65