

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 315**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09760778 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 2367863**

54 Título: **Polietileno para la producción de grandes recipientes para mercancías a granel**

30 Prioridad:

04.12.2008 EP 08021038

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.03.2013

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA**

72 Inventor/es:

**NOOIJEN, GODEFRIDUS, ARNOLDUS,
HENRICUS;
MARTENS, JOHANNES, PETER, ANTONIUS;
REIJNTJENS, RON;
GROENEBOOM, ROBERT, HAR, y
VAN KESSEL, MATTHIJS**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 397 315 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

Polietileno para la producción de grandes recipientes para mercancías a granel

- 5 La presente invención se refiere a un polietileno adecuado para la producción de grandes recipientes para mercancías a granel.

10 Los procedimientos de producción de los polietilenos LDPE, HDPE y LLDPE se resumen en el "Handbook of Polyethylene" de Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) en las páginas 43-66. Los catalizadores se pueden dividir en tres diferentes subtipos que incluyen los catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores de Phillips y catalizadores de un solo sitio,

15 El documento EP 1204523B da a conocer la producción de recipientes mediante moldeo por soplado de por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE). En la producción de recipientes que utiliza materiales poliméricos, se pueden utilizar una variedad de técnicas de moldeo, en particular moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación. El moldeo por soplado se usa comúnmente para recipientes de tamaño medio a grande entre por ejemplo 1 y 1000 litros de volumen, y para recipientes muy grandes, por ejemplo para uso como depósitos de aceite o agua, se puede utilizar también el moldeo por rotación. Generalmente, en el moldeo por soplado de recipientes, un tubo hueco calentado o extrudido se expande hasta ponerse en contacto la superficie interior de un molde mediante la acción de un gas presurizado en el interior del tubo extrudido y/o mediante la aplicación de un vacío parcial en el interior del molde, por ejemplo, mediante el uso de un molde que tiene en el interior de su superficie venteos de salida de gases a través de los cuales se puede aplicar un vacío parcial. Para que el moldeo por soplado sea satisfactorio, el polímero calentado debe ser capaz de estirarse suavemente para producir una piel satisfactoriamente uniforme en contacto con la superficie moldeada. En la producción mediante moldeo por soplado de recipientes mayores de 5 litros y previstos para su uso con mercancías peligrosas, generalmente se utiliza un HDPE de alto peso molecular con un caudal del fundido (MFR₂₁) en el intervalo de hasta 12 g/10 min. La elección de dichos materiales representa esencialmente un compromiso entre las propiedades del polímero, en particular, las propiedades de procesabilidad requeridas para que el moldeo por soplado se lleve a cabo eficaz y satisfactoriamente y las propiedades mecánicas y químicas requeridas para los usos finales de los recipientes moldeados por soplado tales como por ejemplo, la resistencia al impacto, la rigidez y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR).

35 El HDPE se usa para fabricar diferentes tipos de envases de tránsito industrial, tales como tambores industriales grandes de cabeza abierta, tambores de cabeza hermética, bidones, depósitos de combustible y grandes recipientes para mercancías a granel (GRG). Los diferentes tipos de recipientes de almacenamiento y de tránsito requieren diferentes tipos de HDPE como polímero básico debido a que cada tipo de recipiente de almacenamiento industrial requiere un balance único entre propiedades de resistencia al impacto y ESCR y buenas propiedades de procesabilidad.

40 En el desarrollo y la selección del polímero se realiza existe normalmente una compensación entre características tales como resistencia a la progresión lenta del agrietamiento (medida por ejemplo mediante la ESCR), rigidez (medida por ejemplo mediante la densidad), resistencia al impacto (medida por ejemplo mediante Izod), resistencia y procesabilidad químicas o más específicamente facilidad de extrusión (medida por ejemplo mediante el índice de fusión). Normalmente, cuanto mayor sea el peso molecular del polietileno, mayor será la resistencia al impacto y la ESCR. Sin embargo, el aumento del peso molecular disminuirá la procesabilidad y hará que la extrusión sea más difícil.

50 El usuario final y las normativas gubernamentales requieren que el recipiente cumpla algunos requisitos mínimos, tales como por ejemplo la resistencia al impacto, la carga de la parte superior, la ESCR, la resistencia química, la aprobación para alimentos y la aprobación de la ONU. Además, el productor de los recipientes espera facilidad de procesamiento y la consistencia del material. Dependiendo del uso final, pueden existir requisitos del material incluso más específicos. Por ejemplo, en el caso de grandes tambores y GRG fabricados mediante moldeo por soplado, se desea por lo general una elevada resistencia al fundido, ya que el tubo hueco producido normalmente en el moldeo por soplado debe mantener su integridad durante periodos más largos de tiempo a medida que el objeto se va haciendo más grande. Cada aplicación de moldeo por soplado requiere propiedades específicas para las calidades del HDPE. Por ejemplo, en el caso de envasado de alimentos son importantes unas buenas propiedades organolépticas mientras que la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y la rigidez son importantes para las aplicaciones con detergentes y productos limpiadores. Los recipientes industriales requieren resistencia química y resistencia al impacto, especialmente cuando los recipientes se rellenan con productos clasificados como mercancías peligrosas según las recomendaciones de la ONU. Estas recomendaciones reconocen algunos tipos de envasados que se pueden utilizar para el transporte de las mercancías peligrosas:

- Envases de hasta 400 kg o 450 l: por ejemplo, bidones, tambores y depósitos de combustible,
- 65 • Envases de material compuesto, accesorios de envase internos y externos juntos; por ejemplo, tipo bolsa en caja,

- GRG de hasta 3 m³: por ejemplo GRG flexible totalmente de plástico con jaula exterior de acero de material compuesto con receptáculo interior de plástico.

- Gran envase; entre 400 kg o 450 l hasta 3 m³, por ejemplo cajas-palé.

5 Los GRG de plástico moldeado mediante soplado o GRG de material compuesto tienen diferentes propósitos, se utilizan tanto para transportar como para almacenar productos. Se usan ampliamente para transportar líquidos y productos viscosos, pero también para pastas y polvos. Los GRG están disponibles en una gama de tamaños desde 10 500 a 1.500 litros, en el que el tamaño de 1.000 litros representa la mayoría de la demanda. Un GRG comprende en general cuatro elementos –recipiente, jaula (bastidor de acero), piezas (cubiertas, válvulas, tapones de rosca, juntas, cierres herméticos, inserciones en las esquinas) y palés (de plástico, acero o madera). Un GRG se utiliza para 15 transportar y almacenar fluidos y materiales a granel. La construcción del GRG y los materiales utilizados se escogen dependiendo de la aplicación, es decir, existen diversos tipos disponibles en el mercado tales como por ejemplo el GRG plegable, el GRG de material plástico compuesto y el GRG de acero (inoxidable). Existen muchas ventajas en el concepto de GRG debido a que tienen por lo general forma cúbica y pueden por tanto transportar más material sobre la misma área que los recipientes con forma cilíndrica y se puede enviar mucho más en el mismo espacio si se envasa en cantidades para el consumo. Cuentan con revestimientos plásticos que se pueden rellenar y descargar con una variedad de sistemas. El fabricante de un producto puede envasarlo a granel en un país y enviarlo a un coste razonablemente bajo a otros muchos países en donde se envasa posteriormente en una forma 20 de consumo final de acuerdo con las normativas de ese país y en una forma e idioma adecuados para ese país. La longitud y anchura de un GRG depende normalmente del patrón estatal de dimensiones del palé. Los GRG pueden tener bases de tipo palé de tal forma que las carretillas autoelevadoras puedan moverlas. En casi todos los casos, los GRG pueden apilarse verticalmente.

25 El objetivo de desarrollo del polímero dentro de este mercado del GRG es obtener una excelente procesabilidad y una reducción del espesor manteniendo a la vez un buen balance entre las propiedades de impacto y ESCR.

30 Es objeto de la presente invención proporcionar calidades de polietileno de alta densidad que se van a usar en la producción de grandes recipientes para mercancías a granel, especialmente GRG de material compuesto plástico que tengan una combinación excelente y equilibrada entre propiedades de procesamiento, calidad superficial, calidad de moldeo, rigidez, ESCR y propiedades de impacto manteniendo a la vez las otras propiedades deseadas.

El polímero de etileno de acuerdo con la presente invención es un HDPE que tiene:

- un índice de fusión de alta carga (HLMI) ≥ 3 g/10 min y ≤ 10 g/10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133)

- $M_w / M_n \geq 14$ y ≤ 25 (de acuerdo con la medida de cromatografía de exclusión molecular (SEC))

- una densidad ≥ 945 kg/m³ y ≥ 955 kg/m³ (de acuerdo con la norma ISO 1183) y

- una resistencia al impacto Izod (-30°C) ≥ 10 kJ/m² y ≤ 50 kJ/m² (de acuerdo con la norma ISO 180/A).

45 Preferiblemente, el módulo de endurecimiento por tensión del HDPE es ≥ 20 y ≤ 40 (de acuerdo con el procedimiento tal como se describe en Elsevier Polymer 46(2005) 6369-6379).

Dichos procedimientos de ensayo se describen en los ejemplos.

50 El HDPE de acuerdo con la invención da como resultado grandes recipientes para mercancías a granel que tienen una excelente procesabilidad. Además, se obtiene un excelente balance entre la ESCR y las propiedades de impacto.

Una ventaja adicional es la combinación de propiedades y la reducción de los costes del sistema como por ejemplo la reducción del espesor y la reducción del tiempo del ciclo en la producción del GRG.

55 Preferiblemente HLMI ≥ 4 g/10 min y ≤ 9 g/10 min.

Más preferiblemente HLMI ≥ 6 g/10 min y ≤ 8 g/10 min.

Preferiblemente $M_w / M_n \geq 15$ y ≤ 24 .

60 Preferiblemente la densidad ≥ 947 y ≤ 954 kg/m³.

Más preferiblemente la densidad ≥ 949 kg/m³.

65 Preferiblemente el módulo de endurecimiento por tensión ≥ 22 MPa.

ES 2 397 315 T3

Preferiblemente, la resistencia al impacto Izod (-30°C) $\geq 14 \text{ kJ/m}^2$.

Preferiblemente, la hinchazón del troquel a $1600 \text{ s}^{-1} \leq 5$ (de acuerdo con la norma ISO 11443).

5 La mayor amplitud en la distribución de pesos moleculares (MWD) del polietileno de alta densidad es beneficiosa en el procesamiento (comportamiento de mayor adelgazamiento durante la cizalladura) de los grandes recipientes para mercancías a granel pero disminuye significativamente las propiedades de impacto. La mayor densidad del polietileno de alta densidad da como resultado una mayor rigidez que es beneficiosa para la reducción del espesor de los productos. Sin embargo, la mayor densidad significa menos incorporación del comonomero en el HDPE, lo que da como resultado propiedades de ESCR significativamente inferiores. Una característica esencial de la presente invención es que se desarrolla un polietileno de alta densidad, que se va a aplicar al mercado de grandes recipientes para mercancías a granel, de una manera que dispone de una amplia distribución del peso molecular, que tiene una alta densidad para una excelente procesabilidad y una reducción del espesor de los materiales y que tiene también un excelente balance entre las propiedades de ESCR y propiedades de impacto.

20 El procedimiento de polimerización para la preparación de los copolímeros de etileno de acuerdo con la invención tiene lugar polimerizando etileno y al menos un comonomero de olefina que tiene entre tres y diez átomos de carbono por molécula en presencia de un catalizador que contiene cromo soportado en sílice que no contiene titanio y un compuesto de alquil boro en el que la concentración del boro, basada en el diluyente, es menor de 0,20 ppm.

Los comonomeros adecuados incluyen por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. La cantidad de comonomero depende de la densidad del polímero que se va a producir.

25 El comonomero preferido es 1-hexeno.

La sílice puede tener un área superficial (SA) más grande de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro (PV) más grande de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30 Preferiblemente, el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice no modificado que tiene un volumen de poro más grande de $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el área superficial específica es al menos de $450 \text{ m}^2/\text{g}$. más preferiblemente, el área superficial específica es de más de $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 Preferiblemente, el catalizador de cromo soportado en sílice es un catalizador que contiene cromo soportado en sílice que no contiene titanio, aluminio, fósforo, boro o flúor.

Las propiedades del catalizador, el volumen de poro y el área superficial específica se determinan antes de que el catalizador se active a una temperatura elevada.

40 La cantidad de cromo en el catalizador es generalmente de al menos un 0,5% en peso.

Preferiblemente, la cantidad de cromo en el catalizador es de al menos un 1,0% en peso.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el tamaño de partículas promedio (D_{50}) del catalizador está entre 25 y 150 micrómetros.

Generalmente, el catalizador se activa antes de aplicarse en la reacción de polimerización. La activación puede tener lugar en diferentes condiciones.

50 La activación tiene lugar generalmente a una temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura por encima de 450°C . La activación puede tener lugar en diferentes atmósferas, por ejemplo, en aire seco.

55 Preferiblemente, la activación tiene lugar al menos parcialmente bajo una atmósfera inerte consistente preferiblemente en nitrógeno. En el mismo momento se aumenta la temperatura lentamente. Se ha encontrado que es ventajoso cambiar desde la atmósfera de nitrógeno a una atmósfera de aire seco a una temperatura de como máximo 700°C . El tiempo de activación tras alcanzar la temperatura máxima puede ser al menos de algunos minutos a algunas horas. Preferiblemente, este tiempo de activación es al menos de 1 hora pero puede ser ventajoso que la activación sea mucho más larga.

60 El promotor es un promotor que contiene alquilo.

Preferiblemente, el promotor que contiene alquilo es un compuesto de alquil boro.

Más preferiblemente, el compuesto de alquil boro es trietil boro.

65 Más preferiblemente, la concentración de boro es menor de 0,15 ppm de boro.

Preferiblemente, la polimerización del etileno tiene lugar en un diluyente a una temperatura de entre 90°C y 110°C.

Los diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, isobutano y propano.

5

La polimerización tiene lugar en un único reactor.

La polimerización se puede llevar a cabo mediante un proceso en fase gas o mediante un proceso en suspensión.

10 De acuerdo con una realización preferida de la invención el reactor es un reactor con bucle de suspensión.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la invención, el copolímero de etileno se obtiene polimerizando etileno y 1-hexeno en un reactor con bucle de suspensión en presencia de un catalizador que contiene cromo soportado en sílice y trietil boro, en el que el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice que tiene un volumen de poro más grande de 2,0 cm³/g y un área superficial específica de al menos 450 m²/gramo, y en el que la cantidad de cromo en el catalizador es al menos de un 0,5 % en peso y en el que la concentración de boro es menor de 0,20 ppm.

15

Los copolímeros de etileno de acuerdo con la invención pueden combinarse con aditivos tales como por ejemplo lubricantes, cargas, estabilizantes, antioxidantes, compatibilizantes y pigmentos. Los aditivos usados para estabilizar los copolímeros pueden ser, por ejemplo, envases para aditivos que incluyen fenoles impedidos, fosfitos, estabilizantes UV, antiestáticos y estearatos.

20

Se puede usar un agente antiestático para suprimir las incrustaciones en la pared del reactor. Se dan a conocer los agentes antiestáticos adecuados por ejemplo en los documentos US 4182810 y EP 107127. Se puede usar también por ejemplo STATS SAFE™ (de Innospec Active Chemicals) como agente antiestático.

25

Preferiblemente, el HDPE de acuerdo con la invención es HDPE aglomerado. Se obtienen los polímeros aglomerados después de la etapa de extrusión mientras que el polvo del reactor es el producto obtenido como polvo procedente del reactor.

30

Los polímeros de etileno de acuerdo con la presente invención son también adecuados para aplicarse en el segmento específico del mercado de los depósitos de combustible que se pueden producir mediante por ejemplo moldeo por soplado técnico.

35

El documento WO 2005/054315 da a conocer un copolímero de etileno que tiene una densidad mayor de 940 kg/m³, una ESCR mayor de 100 horas, un índice de fusión de alta carga (HLMI) menor de 30 g/10 min, una hinchazón en el troquel a 1600 s⁻¹ menor de 4,00 y una M_w / M_n de al menos 28 mientras que en el procedimiento según la presente invención M_w / M_n varía entre 14 y 25. El proceso de polimerización tiene lugar en presencia de un promotor que contiene alquilo en una cantidad de al menos 0,25 ppm de boro basado en el diluyente mientras que en el proceso de acuerdo con la presente invención la concentración es menor de 0,20 ppm de boro. La menor concentración de boro durante el proceso de polimerización de acuerdo con la presente invención da como resultado una MWD menor que la MWD que se da a conocer en el documento WO 2005/054315. La M_w / M_n varía entre 14 y 25 y es muy ventajosa para obtener las propiedades de impacto requeridas que son muy importantes para las propiedades finales de los grandes recipientes para mercancías a granel. Un copolímero que tiene una M_w / M_n de al menos 28 no es adecuado para aplicarse en el campo técnico específico del GRG. En consecuencia, el documento WO 2005/054315 no da a conocer el uso específico del polietileno durante la producción de grandes recipientes para mercancías a granel.

40

45

El documento WO 01/34661 da a conocer un proceso de polimerización para el etileno en presencia de un sistema catalizador que comprende cromo soportado en un soporte de sílice-titanio. El soporte debe contener titanio que a diferencia del proceso de acuerdo con la presente invención en el que la polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador que contiene cromo soportado en sílice que no contiene titanio. La presencia tanto de titanio como de alquil boro en la mezcla de polimerización da como resultado ceras de bajo peso molecular que tienen una influencia negativa sobre el impacto y otras propiedades del recipiente. Los productos obtenidos con el proceso de acuerdo con el documento WO 01/34661 se desarrollaron para aplicarse a la producción de botellas. Los productos obtenidos con el proceso de acuerdo con el documento WO 01/34661 no son adecuados para aplicarse en el campo técnico específico del GRG debido al insuficiente impacto. En consecuencia, el documento WO 01/34661 no da a conocer el uso del polietileno en la producción de grandes recipientes para mercancías a granel.

55

60

La invención se aclarará por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

65 Las características del polietileno obtenido en los ejemplos se determinaron de la siguiente forma:

- Se midió el índice de fusión de alta carga (HLMI) del polietileno de acuerdo con la norma ISO 1133 sobre aglomerados a 190° C con un peso de prueba de 21,6 kg.

5 - Se midió la densidad del polietileno de acuerdo con la norma ISO 1183 (con una etapa de hibridación adicional) (30 minutos de ebullición y enfriamiento en agua).

10 - El modulo de endurecimiento por tensión es una medida de la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental del polietileno de alta densidad. Se midió el módulo de endurecimiento por tensión del polietileno mediante el procedimiento que se describe por Kurulec y col. en Elsevier, Polymer 46 (2005) p. 6369-6379. Las medidas del ESRC mediante probeta de prueba en un ambiente tensioactivo no iónico a temperaturas elevadas hasta el fallo es un procedimiento de ensayo que ha sido aceptado por el mercado del moldeo por soplado durante décadas. Las principales desventajas de este procedimiento son el largo intervalo de tiempo antes de que se produzca el fallo y la relativa alta desviación en la reproducibilidad. Un procedimiento de ensayo más elegante que supera estas desventajas es el procedimiento de la ESCR de acuerdo con el test de tracción normalizado en el que el módulo de endurecimiento por tensión se calcula a partir de la curva de estrés verdadero tensión verdadera (TS-TS). El módulo de endurecimiento por tensión es una propiedad intrínseca del material en la que no se necesita el tensioactivo para los tiempos de fallo acelerados. L. Kurulec y col. han demostrado en dicho artículo que el módulo de endurecimiento por tensión se correlaciona perfectamente con los datos de ESCR que se obtienen mediante el procedimiento del ambiente tensioactivo. En la tabla 2 (p. 6375) los datos de la ESCR y el módulo de endurecimiento por tensión (<Gp>) de algunas calidades de Cr HDPE y calidades HDPE bimodales (ambas con C₄ y C₆ como comonomeros) se recogieron y se representaron gráficamente uno respecto de otro (figura 10, p. 6377). Esto muestra una correlación muy buena (Rcuadrada = 0,90) para un módulo de endurecimiento por tensión que varía entre 10 y 35 MPa. Cualquier persona experta en la técnica puede fácilmente llevar a cabo el procedimiento de ensayo que se describe. La preparación de la muestra y las medidas se describen en los Capítulos 2.3.1. y 2.3.2. La correlación observada (figura 10) se basa en las medidas de la tracción a T = 80°C. El módulo de endurecimiento por tensión <Gp> se puede calcular como se proporciona en el Capítulo 2.3.3. (tratamiento de los datos) del artículo.

20 - La polidispersidad del polietileno se define como M_w / M_n. M_w y M_n se determinaron mediante la medida de la cromatografía de exclusión molecular (SEC). Véanse las páginas 242-244 del "Handbook of Polyethylene, structure, properties and Applications "(por Andrew Peacock, Dekker, Nueva York, 2000).

30 - Se midió la hinchazón del troquel del polietileno de acuerdo con la norma ISO 11443. Se llevó a cabo la medida a una velocidad de 1600 s⁻¹. Cada medida se repitió seis veces. Para los cálculos de la hinchazón del troquel se utilizaron las siguientes fórmulas:

35 La relación de hinchazón se define de la siguiente forma:

$$SR = \frac{\left(\frac{\sum D_{\text{extrudido}}}{n} \right)}{D_{\text{capilar}}}$$

40 en la que:

SR = relación de hinchazón

D_{extrudido} = diámetro del extrudido justo por debajo de la resistencia del troquel [mm]

45 D_{capilar} = diámetro del capilar [1,00 mm]

n = número de experimentos

50 Se calcula adicionalmente la hinchazón del troquel usando la fórmula: Hinchazón del troquel = (SR)² - 1

Ejemplo I

55 Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno en un reactor CSTR de 5 l relleno de líquido operado de manera continua en isobutano a 46 bar (4,6 MPa) en presencia de un catalizador de cromo soportado en sílice.

El volumen del poro del catalizador era de 2,60 cm³/g, el área superficial era de 600 m²/g y la D₅₀ era de 65 micrómetros. El catalizador contenía 1,0% en peso de cromo.

60 Este catalizador se activó en un lecho fluido en aire seco (contenido de agua menor de 1 ppm) a 700°C durante 4 horas. Durante el procedimiento de activación se uso nitrógeno en vez de aire a temperaturas por debajo de 320°C.

Se utilizó trietilboro (TEB) como promotor.

5 Isobutano (2,83 kg/h), etileno (1,27 kg/h), 1-hexeno (32 g/h) e hidrógeno (0,38 g/h) se alimentaron en continuo al reactor a 99,5°C. El TEB también se alimentó en continuo en tal cantidad que la concentración de boro en el isobutano fue de 0,12 ppm.

Se controló la alimentación del catalizador al reactor con el fin de mantener una concentración de etileno constante en el reactor de 9,1% en mol.

10 La producción de polietileno fue de 1,05 kg/h

La actividad del catalizador fue de 2950 g de polietileno por g de catalizador.

15 Tras la estabilización, el polvo del polímero se aglomeró en una extrusora de husillo doble.

Los aglomerados de polietileno tuvieron las siguientes características:

- Densidad: 949,4 kg/m³
- Módulo de endurecimiento por tensión: 30,4 MPa
- Índice de fusión de alta carga: 7,2 g/10 min.
- Impacto izod (-30°C): 15,2 kJ/m²
- Hinchazón del troquel a 1600 s⁻¹: 3,45
- M_w / M_n: 15,5

20 Ejemplo II

Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno de acuerdo con el ejemplo I excepto en que se activó el catalizador en un lecho fluido en aire seco a 650°C durante 4 horas.

25 Isobutano (2,82 kg/h), etileno (1,27 kg/h), 1-hexeno (16 g/h) e hidrógeno (0,38 g/h) se alimentaron en continuo al reactor a 101,5°C. A continuación se alimentó TEB en continuo al reactor en tal cantidad que la concentración del boro en el isobutano fue de 0,12 ppm.

30 Se controló la alimentación del catalizador al reactor con el fin de mantener una concentración de etileno constante en el reactor de 9,2% en moles.

La producción de polietileno fue de 1,05 kg/h.

35 La actividad del catalizador fue de 2850 g de polietileno por g de catalizador.

Tras la estabilización, el polvo del polímero se aglomeró en una extrusora de doble husillo.

Los aglomerados de polietileno tuvieron las siguientes características:

- Densidad: 954,1 kg/m³
- Módulo de endurecimiento por tensión: 25,6 MPa
- Índice de fusión de alta carga: 7,3 g/10 min.
- Impacto izod (-30°C): 17,0 kJ/m²
- Hinchazón del troquel a 1600 s⁻¹: 3,62
- M_w / M_n: 21,9

40 El producto de acuerdo con el ejemplo I tiene una alta densidad (rigidez elevada), una alta relación M_w/M_n (MWD amplia, excelente procesabilidad) y un módulo de endurecimiento por tensión elevado (excelente ESCR).

45 El producto de acuerdo con el ejemplo I tiene las propiedades de impacto requeridas que se van a aplicar como el polímero en la producción de GRG.

El producto de acuerdo con el ejemplo II tiene una densidad muy alta, una elevada relación M_w/M_n y un elevado

ES 2 397 315 T3

módulo de endurecimiento por tensión y da como resultado una elevada rigidez y excelente procesabilidad.

El producto de acuerdo con el ejemplo II tiene las propiedades de impacto requeridas como el polímero en la producción de GRG.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno que tiene:
 - 5 • un índice de fusión de alta carga (HLMI) ≥ 3 g/10 min y ≤ 10 g/10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133),
 - $M_w / M_n \geq 14$ y ≤ 25 (de acuerdo con la medida de la cromatografía de exclusión molecular (SEC)),
 - 10 • una densidad ≥ 945 kg/m³ y ≤ 955 kg/m³ (de acuerdo con la norma ISO 1183), y
 - una resistencia al impacto Izod (-30°C) ≥ 10 kJ/m² y ≤ 50 kJ/m² (de acuerdo con la norma ISO 180/A).
2. Un copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el índice de fusión de alta carga es ≥ 4 g/10 min y ≤ 9 g/10 min.
- 15 3. Un copolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque $M_w/M_n \geq 15$.
4. Un copolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la densidad es ≥ 947 kg/m³ y ≤ 954 kg/m³
- 20 5. Un copolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el módulo de endurecimiento por tensión es ≥ 20 y ≤ 40 (de acuerdo con el procedimiento tal como se describe en Elsevier, Polymer 46(2005) 6369-6379).
- 25 6. Un copolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la resistencia al impacto Izod (-30°C) es ≥ 14 kJ/m²
7. Un copolímero de etileno de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la hinchazón del troquel a 1600 s⁻¹ ≤ 5 (de acuerdo con la norma ISO 11443).
- 30 8. Un proceso de polimerización para la preparación de un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1-7 caracterizado porque la polimerización del etileno y a menos un comonomero de olefina que tiene entre tres y diez átomos de carbono por molécula tiene lugar en presencia de un catalizador que contiene cromo soportado en sílice que no contiene titanio y un compuesto de alquil boro en el que la concentración de boro es menor de 0,20 ppm con respecto al diluyente.
- 35 9. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el comonomero es 1-hexeno.
- 40 10. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto de alquil boro es trietil boro.
11. Un proceso de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, caracterizado porque la polimerización tiene lugar en un reactor con bucle de suspensión.
- 45 12. Un proceso de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, caracterizado porque la polimerización tiene lugar polimerizando etileno y 1-hexeno e un reactor con bucle de suspensión en presencia de un catalizador de cromo soportado en sílice y trietil boro, en el que el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice que tiene un volumen de poro más grande de 2,0 cm³/g y una superficie específica de al menos 450 m²/gramo y en el que la cantidad de cromo en el catalizador es al menos de 0,5% en peso y en el que la concentración de boro es menor de 0,20 ppm.
- 50 13. Un gran recipiente para mercancías a granel obtenido con un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 u obtenido con un polímero de etileno producido con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-12.
- 55 14. Un depósito de combustible obtenido con un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 u obtenido con un polímero de etileno producido con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-12.
- 60