

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 237**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01) **C08F 10/00** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08F 210/02** (2006.01)  
**C08F 210/04** (2006.01)  
**C08F 210/14** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**F16L 11/04** (2006.01)  
**B29C 49/00** (2006.01)  
**B29D 7/01** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2009 E 09829243 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2365990**

54 Título: **Copolímero de etileno con resistencia al impacto mejorada**

30 Prioridad:

**03.11.2008 KR 20080108457**  
**01.09.2009 KR 20090081845**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2013**

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)**  
**99, Seorin-dong Jongno-gu**  
**Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**KWON, SEUNGBUM;**  
**HAM, HYEONGTAEK;**  
**SHIM, CHOONSIK;**  
**CHAE, SUNGSEOK;**  
**OK, MYUNGAHN y**  
**SHIN, DAEHO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 408 237 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

Copolímero de etileno con resistencia al impacto mejorada

**Campo de la técnica**

5 La presente invención se refiere a copolímeros de etileno: más específicamente, se refiere a copolímero de etileno que exhibe una resistencia al impacto mejorada debido a la alteración del punto de ablandamiento, que es una propiedad inherente de los productos; y a aplicaciones del mismo.

**Técnica anterior**

10 Las propiedades mecánicas de las resinas de polietileno dependen del peso molecular y de la distribución del peso molecular, y el campo de aplicación se selecciona en consecuencia. En general, el peso molecular más alto de la resina de polietileno proporciona las mejores propiedades mecánicas de la misma, pero los polietilenos con peso molecular alto tienen una fluidez baja y causan dificultades durante el procesamiento. Esto puede dar lugar a una serie desventaja en el moldeo por extrusión o por inyección, que requiere una rápida deformación con una alta velocidad de cizalladura.

15 Por tanto, se han realizado estudios sobre procedimientos de mejora de las propiedades mecánicas del producto de polietileno, tal como la resistencia al impacto y la propiedad de deformación al tiempo que se mantiene la fluidez del producto de polietileno, copolimerizando el etileno con  $\alpha$ -olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Especialmente, el mercado requiere que los productos tengan una elevada resistencia al impacto que se ha evaluado convencionalmente mediante la resistencia al impacto por caída de dardo o la resistencia al impacto de alta velocidad dependiendo del procedimiento para su preparación (sea formación de película o inyección). Cuando se lleva a cabo a copolimerización del etileno con  $\alpha$ -olefina con el fin de mejorar la resistencia mecánica, tal como la resistencia al impacto como se ha descrito anteriormente, la rigidez se deteriora porque se obtiene un copolímero con una densidad relativamente baja. La menor rigidez de los productos destinada a los más ligeros y los más finos puede producir deformación cuando se doblan o se apilan.

25 De acuerdo con lo anterior, la patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2000-72819 ha propuesto homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con no más del 10 % en peso de  $\alpha$ -olefina de C3 ~ C20 que tienen (1) una viscosidad intrínseca  $[\eta] = 2 \sim 6$  dl/g; (2) una densidad de 0,945 ~ 0,970 g/cm<sup>3</sup>; (3) una viscosidad de zeroxia a 190 °C  $\eta_0 = 2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^8$  poises; (4) una resistencia a la tracción por fusión (MT) y un índice de fusión por debajo de 21,6 kg de carga (HLMI) que satisface la correlación:  $MT \geq -12,4 \log HLMI + 20,5$ ; y (5) resistencia al impacto a velocidad alta (HRI-IZOD) medida a -30° C y HLMI que satisface la correlación:  $HRI-IZOD \geq -\log HLMI + 1,15$ ; que se fabrican mediante moldeo por soplado con uso restringido para tanques de combustible.

30 La publicación de la patente de EE.UU. N° 2006-0235147 propone polietileno que tiene la densidad de 0,914 ~ 0,945 con excelentes propiedades ópticas, un contenido bajo en sustancias extraíbles y una excelente Resistencia al impacto por caída de dardo y Resistencia al impacto de alta velocidad, para material embalado tales como películas, bolsas y envolturas.

**Descripción de la invención****Problema de la técnica**

El objeto de la presente invención es proporcionar copolímeros de etileno que tienen una procesabilidad excelente y propiedad de impacto alta debido a la elevada rigidez.

40 El establecimiento de condiciones de procesamiento para preparar copolímeros de etileno con una excelente resistencia al impacto depende del nivel de cristalización de la propia resina, tal como el punto de ablandamiento (al que la resina comienza a fundirse) como factor para ajustar la condición de procesamiento. Otro objeto de la invención es proporcionar copolímero de etileno que muestra la correlación de la mejor resistencia al impacto con el cambio del punto de ablandamiento y aplicaciones del mismo.

**Solución al problema**

45 Para alcanzar los objetos de la presente invención, la presente invención proporciona copolímeros de etileno con comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 ~ C18) que tienen la densidad de 0,900 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, y una resistencia al impacto por caída de dardo (F) que satisface la correlación con el punto de ablandamiento Vicat expresado por las Fórmulas (1) y (2):

[Fórmula 1]

$$50 \quad F \geq 0,55 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 15$$

[Fórmula 2]

$$F \leq 1,7 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 200$$

en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo.

5 A continuación, la presente invención se describirá con mayor detalle.

La Fórmula (1) representa la correlación de la resistencia al impacto por caída de dardo con el punto de ablandamiento del copolímero de etileno que tiene una excelente resistencia al impacto debido a la elevada rigidez. La resistencia al impacto por caída de dardo depende del nivel de cristalización de la propia resina, pero los copolímeros de etileno preparados usando el catalizador de Ziegler-Natta convencional no pueden proporcionar un producto resistente al impacto con una rigidez elevada, de modo que no pueden satisfacer la fórmula (1) Los copolímeros de etileno de la presente invención, que satisfacen la Fórmula (1) se pueden aplicar a los productos que requieren una característica más ligera y más fina.

15 La presente invención proporciona copolímeros de etileno con comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 ~ C18). El comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 ~ C18) se puede seleccionar de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos. El uso de comonomero de  $\alpha$ -olefina da fluidez al homopolímero de etileno para dar como resultado copolímero de etileno de alto peso molecular con mayores propiedades mecánicas tal como la resistencia al impacto.

20 El contenido de  $\alpha$ -olefina puede ser de 1 a 40 % en peso, preferentemente de 1 a 30 % en peso, más preferentemente de 1 a 20 % en peso, en base al 100 % en peso del copolímero de etileno. Si el contenido es inferior al 1 % en peso, la resistencia al impacto del polímero de etileno sería mala, aunque la rigidez del polímero de etileno aumenta y, por tanto, el polímero tendría dificultades para usarse para moldeos por película, inyección, compuesto, laminar o soplado, que requieren resistencia al impacto. Si el contenido supera el 20 % en peso, por otro lado, la rigidez sería mala, aunque la resistencia al impacto del polímero de etileno aumenta, de modo que el polímero tendría dificultades para usarse para moldeos por película, inyección, compuesto, laminar o soplado.

25 Además, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen la densidad de 0,900 ~ 0,940 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente 0,910 ~ 0,930 g/cm<sup>3</sup>. La densidad es un factor para determinar la resistencia mecánica, incluida la resistencia al impacto del copolímero de etileno. Los copolímeros de etileno que tienen el intervalo de densidades como se ha mencionado anteriormente son útiles para aplicarse a moldeos por película, inyección, compuesto, laminar o soplado, que requieren resistencia al impacto.

30 Además, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen resistencia al impacto por caída de dardo (F) que satisfacen la correlación con el punto de ablandamiento Vicat, tal como se expresa mediante la Fórmula (1) y la Fórmula (2):

[Fórmula 1]

$$F \geq 0,55 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 15$$

35 [Fórmula 2]

$$F \leq 1,7 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 200$$

en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo.

40 Además, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que satisfacen la Fórmula (3), así como las Fórmulas (1) y (2):

[Fórmula 3]

$$F \leq 1,5 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 150$$

45 en la que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo.

Más preferentemente, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que satisfacen la Fórmula (4), así como las Fórmulas (1) a (3):

[Fórmula 4]

$$F \leq 1,3 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 100$$

en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo.

- 5 Si la resistencia al impacto por caída de dardo (F) no entra dentro de intervalo, el producto tendría una resistencia al impacto baja e insuficiente resistencia mecánica cuando se aplica, de modo que restringe la solicitud en varios campos.

Además, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen resistencia al impacto excelente, de la cual el valor de la energía de rotura resistente al impacto € satisface las Fórmulas(5) y (6):

10 [Fórmula 5]

$$E \geq 0,9 \times (-0,3306V + 57,898)$$

[Fórmula 6]

$$F \geq 1,2 \times (-0,3306V + 57,898)$$

- 15 en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y E representa el valor de energía de rotura resistente al impacto.

Si el valor de energía de rotura resistente al impacto de alta velocidad (E) no está dentro del intervalo, la resistencia al impacto del copolímero de etileno de acuerdo con la presente invención disminuye hasta dar como resultado malas propiedades mecánicas o rigidez.

- 20 Por tanto, la resistencia al impacto por caída de dardo (F) o el valor de la energía de rotura resistente al impacto de alta velocidad (E) de la presente invención son factores que dependen del punto de ablandamiento del copolímero de etileno. De acuerdo con esto, los copolímeros de etileno que tienen una resistencia al impacto excelente se pueden preparar controlando el punto de ablandamiento.

- 25 Además, la presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen un valor de turbidez 2 ~ 16. El valor turbidez es otro factor importante de las propiedades del producto cuando se aplica a películas o moldeos. Copolímeros de etileno convencionales de rigidez alta preparados usando catalizador de Ziegler-Natta muestran un valor de turbidez alto con baja transmisión de los rayos visibles para proporcionar dificultades en la preparación de productos transparentes. Los copolímeros de etileno de acuerdo con la presente invención tienen un valor de turbidez bajo y una transparencia elevada, de modo que a partir de ellos se pueden obtener productos con una resistencia al impacto excelente con elevada transparencia y alta rigidez.

- 30 El contenido de sustancias extraíbles (determinado mediante la medición de los volátiles) en el copolímero de etileno es de 0 a 3,0 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2,0 % en peso. La medición de volátiles se puede determinar a partir de los datos obtenidos del método analítico de fraccionamiento de elución con temperatura creciente. Se puede medir mediante la proporción de la fracción soluble producida mediante elución a 35 °C durante 10 minutos y el pico de cristalización global. El contenido de las sustancias extraíbles puede ser, preferentemente, no superior al
- 35 3,0 % en peso, ya que el residuo de la extracción tras la copolimerización puede producir deterioro de las propiedades físicas, incluida la resistencia al impacto.

El copolímero de etileno que satisface los requisitos de acuerdo con la invención se puede incluir en una película monocapa o en una o más capas de una película multicapas.

- 40 Además de la película, el copolímero de etileno de acuerdo con la invención se puede aplicar a cualquier campo industrial, incluidos productos inyectados, que comprende el copolímero de etileno, productos compuestos, láminas y moldeos por soplado que lo usan. Pero el uso no está restringido como se ha mencionado en lo que antecede.

A continuación se describe un ejemplo del procedimiento para preparar copolímero de etileno, pero el procedimiento no está restringido al mismo.

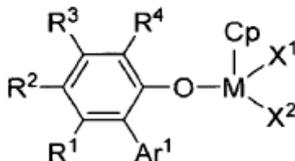
### 1. Especificación del catalizador usado

- 45 El catalizador usando de acuerdo con la presente invención es una composición catalizadora que comprende el catalizador de metal de transición representado por la fórmula química (1) y el cocatalizador. El cocatalizador se puede seleccionar de compuestos de boro o compuestos de aluminio, o mezclas de los mismos.

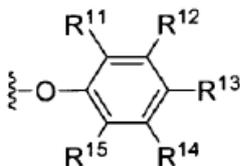
En primer lugar, el compuesto representado por la fórmula química (1) es un catalizador de metal de transición del Grupo 4 que comprende alrededor del metal de transición, un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando(s)

de arilóxido que tiene un derivado arilo sustituido en la posición orto pero no comprende ningún enlace entre los ligandos.

[Fórmula química 1]



- 5 En la fórmula química, M representa el metal de transición del grupo 4 en la tabla periódica de elementos; Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que se puede unir por  $\eta^5$  al metal central M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, en el que el anillo ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido además con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ari(C6-C30)alquilo (C1-C20);
- 10  $R^1$  a  $R^4$  representan de forma independiente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ari (C6-C30)alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de  $R^1$  a  $R^4$  pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o alquenileno (C3-C12) con o sin un anillo condensado para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico;
- 15  $AR^1$  representa arilo (C6-C30) o heteroarilo (C3-C30) que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O y S;  $X^1$  y  $X^2$  representan de forma independiente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), ari (C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), o



;

- 20  $R^{11}$  a  $R^{15}$  representan de forma independiente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ari (C6-C30)alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de  $R^{11}$  a  $R^{15}$  pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o alquenileno (C3-C12) con o sin un anillo condensado para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y el alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de  $R^1$  a  $R^4$ , de  $R^{11}$  a  $R^{15}$ ,  $X^1$  y  $X^2$ ; el anillo formado mediante unión de cada  $R^1$  a  $R^4$  o de  $R^{11}$  a  $R^{15}$  a un sustituyente adyacente mediante alqueno o alquenileno; y el arilo o heteroarilo de  $AR^1$  y  $AR^{11}$  puede estar sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30)alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo.

Con objeto de que el catalizador de metal de transición de fórmula química (1) sea un componente de catalizador activo para la polimerización de olefina, se usa como cocatalizador un compuesto de aluminio o compuesto de boro, o una mezcla de los mismos, que pueden extraer el ligando X del compuesto de metal de transición para que el metal central se convierta en un catión, al tiempo que sirve como contraion (anión) con una fuerza de enlace débil.

35 Aunque el compuesto de órgano aluminio usado en el presente documento es para eliminar los restos de sustancias polares (que funciona como tóxico del catalizador en el disolvente de la reacción), puede servir como agente alquilante cuando el ligando X es halógeno.

Los compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizador de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar de los compuestos representados por una de las Fórmulas Químicas (2) a (4), como se puede encontrar en la patente de EE.UU. 5.198.401.



En las fórmulas químicas (2) a (4), B representa un átomo de boro; R<sup>31</sup> representa fenilo, que puede además estar sustituido por de tres a cinco sustituyentes seleccionados de un átomo de flúor, alquilo (C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor o alcoxi (C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor; R<sup>32</sup> representa un radical cicloalquilo (C5-C7), un radical alquilo (C1-C20) arilo (C6-C30) o un radical ari (C6-C30) alquilo (C1-C20) tal como un radical trifenilmetilo; Z representa un átomo de nitrógeno o de fósforo; R<sup>33</sup> representa radical alquilo (C1-C20) o un radical anilinio que está sustituido por dos grupos alquilo (C1-C4) junto con un átomo de nitrógeno; y q es un número entero de 2 o 3.

La relación molar entre el metal central M y el átomo de boro es, preferentemente, 1:0,1 ~ 50, más preferentemente 1:0,5 ~ 15.

10 Los compuestos de aluminio que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos de aluminóxano representados por la fórmula química (5) o (6), compuestos de organo-aluminio representados por la fórmula química (7) y compuestos de hidrocarbilo de organo-aluminio representados por la fórmula química (8) o (9).

[Fórmula química 5]  $(-Al(R^{41})-O-)_m$

15 [Fórmula química 6]  $(R^{41})_2Al(-O(Ra)-)_p-(R^{41})_2$

[Fórmula química 7]  $(R^{42})_rAl(E)_{3-r}$

[Fórmula química 8]  $(R^{43})_2AlOR^{44}$

[Fórmula química 9]  $R^{43}Al(OR^{44})_2$

20 En las fórmulas químicas (5) a (9), R<sup>41</sup> representa alquilo (C1-C20) lineal o no lineal, preferentemente metilo o isobutilo; cada uno m y p representa un número entero de 5 a 20; R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> representa alquilo (C1-C20); E representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R<sup>44</sup> puede seleccionarse de alquilo (C1-C20) y arilo (C6-C30).

La relación molar entre el metal central M y el átomo de aluminio es, preferentemente, 1:1 a 1:2.000, más preferentemente 1:5 a 1:1.000.

25 La relación molar entre el metal central M y el átomo de aluminio y el átomo de aluminio es, preferentemente, 1:0, ~ 50:1 ~ 1.000, más preferentemente 1:0,5 ~ 15:5 ~ 500.

## 2. Proceso de polimerización en solución

30 Dado que la polimerización de etileno de la presente invención se lleva a cabo con al menos dos etapas, se requieren dos o más reactores. Se realizan dos o tres etapas de polimerización para dar una distribución amplia del peso molecular.

35 La presente invención proporciona un proceso para preparar copolímero de etileno, que comprende (a) polimerizar etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina (C3-C18) en presencia de una composición catalizadora que contiene un catalizador de metal de transición representado por la fórmula química (1) en uno o más reactores para producir un primer copolímero; y (b) pasar el primer copolímero preparado en la etapa (a) a través de al menos otro reactor que contiene etileno o etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina (C3-C18) a una temperatura mayor que la temperatura de reacción de la etapa (a) en presencia del mismo composición catalizadora usada en la etapa (a) con el fin de preparar el polímero de temperatura alta que contiene la composición del copolímero de etileno y -olefina (C3-C18).

40 Además, la presente invención proporciona un proceso para preparar copolímero de etileno, que comprende (a) polimerizar etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina (C3-C18) en presencia de una composición catalizadora que contiene un catalizador de metal de transición representado por la fórmula química (1) en uno o más reactores para producir un primer copolímero; y (b) hacer reaccionar el etileno o etileno y una o más  $\alpha$ -olefina (C3-C18) a una temperatura mayor que la temperatura de reacción de la etapa (a) en presencia del mismo composición catalizadora usada en la etapa (a) en al menos otro(s) reactor(es) con el fin de preparar un segundo copolímero y (c) mezclar el primer copolímero con el segundo copolímero.

45 De acuerdo con la presente invención, el copolímero de etileno se prepara a una temperatura de 80 a 210 °C para la etapa (a) y de 90 a 220 °C para la etapa (b), bajo una presión de 20-500 atm para cada etapa.

50 En la etapa (a), la polimerización se lleva a cabo en presencia de dicho catalizador o composición catalizadora a una temperatura de 80 a 210 °C, más preferentemente de 80 a 150 °C, bajo una presión de 20 a 500 atm, más preferentemente de 30 a 200 atm. Si la temperatura de reacción es inferior a 80 °C, apenas se puede producir polímero porque la reacción no se produciría debido a precipitación o a una dispersión insuficiente de los reactantes. Si supera los 210 °C, es imposible preparar el polímero que tenga un peso molecular predeterminado. Si la presión no está dentro del intervalo mencionado anteriormente, es difícil obtener el polímero con el peso molecular deseado.

A continuación, en la etapa (b), el polímero preparado en la etapa (a) se copolimeriza con una  $\alpha$ -olefina en presencia del mismo catalizador o composición catalizadora usada para la etapa (a) a una temperatura de 90 a 220 °C, más preferentemente de 120 a 200 °C, bajo la misma presión que en la etapa (a). Si la temperatura es inferior a 90 °C, el polímero se puede precipitar, o se prepara un polímero similar al obtenido en la etapa (a) para eliminar el efecto de la polimerización de múltiples etapas. Si la temperatura supera los 220 °C, el peso molecular del polímero se hace demasiado bajo como para alterar sus propiedades físicas. Con respecto a la presión se obtienen resultados correspondientes como en la etapa (a).

Entretanto, la presente invención está dirigida al control de las propiedades físicas del copolímero de etileno que tiene un peso molecular uniforme y una distribución multimodal de la densidad por medio de diferentes condiciones del procedimiento, tal como la cantidad de etileno o hidrógeno, y la conversión en la etapa (a) o (b). En particular, se pretende mejorar las propiedades físicas de la resina final tal como la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto optimizando las moléculas en la estructura molecular por medio de una proporción predeterminada del polímero de alto peso molecular y densidad baja en la etapa (a). En la etapa (b) después de la (a) se usa el mismo catalizador o composición catalizadora, pero la polimerización se realiza a una temperatura mayor para proporcionar copolímero de etileno que tiene un intervalo diferente de peso molecular y de densidad con respecto al polímero preparado en la etapa (a). Debido a las características del catalizador de metal de transición de acuerdo con la invención, el polímero resultante no podía exhibir una distribución estrecha del peso molecular y la distribución de la densidad. No obstante, el amplio peso molecular y la distribución de la densidad según desea el fabricante se pueden obtener mediante la reacción de múltiples etapas.

En la reacción de múltiples etapas, la disposición de los reactores puede ser en serie o en paralelo.

La Fig. 1 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en serie de acuerdo con una realización preferible de la presente invención. En referencia a la Fig. 1, los reactores en serie incluyen una bomba de alimentación en la etapa 1 (11), un refrigerador de alimentación en la etapa 1 (12), un calentador de alimentación (13) del reactor de la etapa 1, un reactor de temperatura baja en la etapa 1 (14), un catalizador de alimentación (15) del reactor de temperatura baja de la etapa 1, un reactor de temperatura alta de la etapa 2 conectado en serie (16), un alimentador catalizador (17) del reactor de temperatura alta de la etapa (2), una bomba de alimentación (18) del reactor de la etapa 2, un refrigerador de la alimentación (19) del reactor de la etapa e, un calentador de alimentación (20) del reactor de la etapa 2, una alimentación (21) del reactor de la etapa 2 y una alimentación de hidrógeno (22).

Por tanto, la reacción en serie de acuerdo con la invención comprende alimentar los reactantes excluyendo el catalizador en el reactor de temperatura baja de la etapa 1 (14) equipado con el refrigerador de alimentación (12) del reactor de la etapa 1 y el calentador de alimentación (13) del reactor de la etapa 1 a través de la bomba de alimentación (11) del reactor de la etapa 1; alimentar el catalizador a través de la alimentación de catalizador (15) del reactor de temperatura baja de la etapa 1 y llevar a cabo la etapa (a) a una temperatura menor que la de la etapa 2. El polímero obtenido mediante la etapa (a) se alimenta directamente en el reactor de temperatura alta de la etapa 2 conectado en serie (16) equipado con un refrigerador de alimentación (19) del reactor de la etapa 2 y un calentador de alimentación (20) del reactor de la etapa 2; el catalizador se alimenta a través de la alimentación del catalizador (17) del reactor de temperatura alta de la etapa 2; y los reactantes en la alimentación de la etapa 2 (21) mediante la bomba de alimentación (18) del reactor de la etapa 2 e hidrógeno a través de la alimentación de hidrógeno (22); y la polimerización de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura superior a la de la etapa (a). Para los reactores conectados en serie, el sistema de reactor global tiene que diseñarse y controlarse considerando la conversión de etileno y la actividad catalítica en la reacción de la etapa 1.

La Fig. 2 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en paralelo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención. En referencia a la Fig. 2, los reactores en paralelo incluyen una bomba de alimentación (31) del reactor de temperatura baja, una bomba de alimentación (32) del reactor de temperatura alta, un refrigerador de alimentación (33) del reactor de temperatura baja, un calentador de alimentación (34) del reactor de temperatura baja, un refrigerador de alimentación (35) del reactor de temperatura alta, un calentador de alimentación (36) del reactor de temperatura alta, un reactor de temperatura baja (37), una alimentación de catalizador (38) del reactor de temperatura baja, una alimentación de catalizador (39) del reactor de temperatura alta, un reactor de temperatura alta (40), un mezclador en línea (42) del reactor de temperatura alta y una alimentación de hidrógeno (43).

Por tanto, la etapa (a) de la reacción en los reactores en paralelo se lleva a cabo alimentando los reactantes (excluido el catalizador) a través de la bomba de alimentación (31) del reactor de temperatura baja al reactor de temperatura baja (37) (en el que la temperatura está controlada por el refrigerador de alimentación (33) del reactor de temperatura baja y el calentador de alimentación (34) del reactor de temperatura baja y añadir catalizadores a través de la alimentación del catalizador (38) del reactor de temperatura baja.

Aparte de la etapa (a), la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor que la de la etapa (a) alimentando los reactantes (excluido el catalizador) a través de la bomba de alimentación (32) del reactor de temperatura alta al reactor de temperatura alta (40) (en el que la temperatura está controlada por el refrigerador de alimentación (35) del reactor de temperatura alta y el calentador de alimentación (36) del reactor de temperatura alta y, después, a través de la alimentación (42) del reactor de temperatura alta junto con alimentación de hidrógeno (43) y añadir catalizador

a través de la alimentación del catalizador (39) del reactor de temperatura alta. Los reactantes de temperatura baja y de temperatura alta se mezclan en un mezclador en línea (41) para dar el copolímero homogéneo.

5 Para la reacción en estos reactores en paralelo, se usa un mezclador en línea para la mezcla homogénea de la solución de cada reactor con el fin de proporcionar propiedades físicas uniformes del copolímero. Con el fin de obtener copolímero homogéneo se puede usar cualquier posible unidad, tal como un tanque agitado, así como un mezclador en línea.

10 En las etapas (a) y (b) de la presente invención, las cantidades preferibles de etileno y de uno o más comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3-C18) son 60 ~ 99 % en peso de etileno y 1 ~ 40 % en peso del comonomero de  $\alpha$ -olefina, respectivamente. Cuando el contenido en etileno es inferior al 60 %, las propiedades físicas pasan a ser malas, ya que las propiedades deseadas del etileno no aparecen por el bajo contenido en etileno. Si es superior al 99 % en peso se disminuiría el efecto del copolímero.

En las etapas (a) y (b), ejemplos específicos de comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 - C18) incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos. Entre ellos, más preferibles son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

15 En las etapas (a) y (b), el disolvente orgánico preferible para la proliferación es hidrocarburo de C30-C20. Ejemplos específicos de disolvente incluyen butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y similares. Un disolvente ejemplo disponible comercialmente adecuado para el procedimiento es el disolvente de la serie de SK-ISOL, un tipo de disolvente de isoparafina. Por ejemplo, SK-ISOL E (disponible de SK Energy) es un disolvente de hidrocarburo alifático (C8 ~ C12) que tiene el intervalo de destilación de 117 ~ 137° C.

20 Los copolímeros de etileno preparados de acuerdo con el procedimiento de la invención se caracterizan porque comprenden 10 – 70 % en peso del polímero preparado en la etapa (a) y 30 – 90 % en peso del polímero preparado en la etapa (b); y el polímero de la etapa (a) tiene un IF de 0,001 a 2,0 g/10 min y una densidad de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, y el polímero de la etapa (b) es copolímero de etileno que tiene un IF de 0,1 a 100,0 g/10 min y una densidad de 0,900 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>.

25 En primer lugar, el polímero preparado en la etapa (a) está contenido en una cantidad de 10 ~ 70 % en peso, preferentemente 20 ~ 60 % en peso. Si el contenido en polímero de la etapa (a) es inferior al 10 % en peso no se produciría mejora de la resistencia al impacto. Si el contenido supera el 70 % en peso, la transparencia se deteriora considerablemente cuando se procesa en una película, de modo que se requiere una energía elevada para procesar, con baja productividad.

30 El peso molecular del polímero preparado en la etapa (a), que se basa en la medición del IF (índice de fusión) de acuerdo con la norma ASTM D2839, es IF de 0,001 a 2,0 g/10 min, más preferentemente de 0,005 a 1,0 g/10 min. Si el IF del polímero preparado en la etapa (a) es inferior a 0,01 g/10 min, el polímero preparado sería demasiado rígido, lo que da lugar a una mala procesabilidad. Si es superior a 2.0 g/10 min, aparecería una mejora considerable de la propiedad física global del polímero tal como la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto.

35 La densidad del polímero producido en la etapa (a) es de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 0,880 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>. Si la densidad es menor que 0,860 g/cm<sup>3</sup>, la película preparada tendría propiedades físicas malas. Su supera los 0,925 g/cm<sup>3</sup>, la película sería demasiado rígida. El polímero preparado en la etapa (a) sería una resina que tiene un intervalo de densidad bajo. Esto mejora las propiedades físicas de la resina producida finalmente sintetizando resina con una distribución uniforme del comonomero de copolimerización en la cadena del polímero por medio del catalizador de metal de transición con un único punto de activación, a diferencia del catalizador de Ziegler-Natta que proporciona una distribución heterogénea del copolímero en la cadena polimérica.

40 Por otro lado, el polímero preparado en la etapa (b) está contenido en una cantidad de 30 ~ 90 % en peso, preferentemente 40 ~ 80 % en peso. Si el contenido en polímero de la etapa (b) es inferior al 30 % en peso, la procesabilidad de la resina final (debido al copolímero de etileno de alto peso molecular y densidad baja preparado en la etapa (a)) y la transparencia de la película pasan a ser malas. Si el contenido supera el 90 % en peso, el contenido del polímero preparado en la etapa (a) (que proporciona buenas propiedades físicas) se hace bajo, de modo que tiene como resultado menores resistencia ambiental, resistencia al impacto, resistencia a la tracción de la resina.

45 El peso molecular del polímero preparado en la etapa (b), que se basa en la medición del IF (índice de fusión) de acuerdo con la norma ASTM D2839, es IF de 0,1 a 100,0 g/10 min, más preferentemente de 0,3 a 50,0 g/10 min. Si el IF del polímero preparado en la etapa (b) es inferior a 0,1 g/10 min, el intervalo del peso molecular se solapa con el polímero preparado en la etapa (a) de modo que la distribución del peso molecular no sería lo bastante amplia como para conseguir ventajas de la reacción de múltiples etapas. Si supera los 100 g/10 min, las propiedades físicas se harían malas por el peso molecular bajo.

50 La densidad del polímero producido en la etapa (b) es, preferentemente, de 0,900 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Si la densidad es inferior a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, la densidad se solapa con el intervalo de densidad del polímero preparado en la etapa (a), de

modo que el efecto de la polimerización escalonada sería limitado. Si supera los  $0,970 \text{ cm}^3$ , sería problemático porque la película preparada a partir del mismo es demasiado rígida. Por tanto, el intervalo de densidad del polímero preparado en la etapa (a) y la del polímero de la etapa (b) deberían ajustarse para optimizar las propiedades físicas de la resina.

- 5 El copolímero de etileno preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención incluye copolímero de polietileno lineal de densidad baja (LLDPE) que tiene una densidad de  $0,910 \sim 0,940 \text{ g/cm}^3$ , y copolímero de polietileno de densidad muy baja (VLDPE o ULDPE) que tiene la densidad de  $0,900 \sim 0,910 \text{ g/cm}^3$ .

El copolímero de etileno preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene el índice de distribución del peso molecular de  $2,3 \sim 30$ .

- 10 La presente invención está diseñada para superar la procesabilidad del copolímero de etileno preparado usando el catalizador de punto de activación sencillo convencional (caracterizado por una distribución estrecha del peso molecular) debido a, al menos, una distribución bimodal del peso molecular del polímero a lo largo del proceso de reacción de múltiples etapas.

- 15 Para ello, el índice de distribución del peso molecular (peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número) del copolímero de etileno preparado usando el procedimiento y el catalizador de acuerdo con la invención se controla para que esté en el intervalo de  $2,3$  a  $30$ , con el fin de mejorar la procesabilidad además de las propiedades físicas.

- 20 Por tanto, los copolímeros de etileno preparados en las etapas (a) y (b) descritos anteriormente pueden ser aquéllos que tienen el índice de distribución del peso molecular de  $2,3 \sim 30$ . Cuando el índice de distribución del peso molecular es inferior a  $2,3$ , no se encuentran diferencias significativas en comparación con el caso en el que se usa un solo reactor y un solo catalizador del punto de activación, y el efecto de controlar la densidad y el índice de distribución del peso molecular desaparece para dar una escasa mejora de la procesabilidad y las propiedades físicas.

- 25 De acuerdo con la presente invención, el etileno y el comonómero de  $\alpha$ -olefina (C3-C18) (que se alimentan en la etapa (a) o (b) se disuelven antes de alimentarse en el reactor. Antes de mezclar y disolver, el etileno, el comonómero y el disolvente se someten a un proceso de purificación para eliminar impurezas, incluidas humedad, oxígeno, monóxido de carbono y otras impurezas metálicas (que pueden actuar como posibles venenos del catalizador). Las sustancias que se van a usar en dicha purificación incluyen tamices moleculares, aluminio activado y gel de sílice, que son bien conocidas en el campo correspondiente.

- 30 Las sustancias a incorporar en las etapas (a) y (b) se enfrían o calientan a lo largo del procedimiento de intercambio técnico antes de la alimentación. La temperatura dentro del reactor se controla a lo largo de este proceso. Por tanto, el control de la temperatura de reactor es un proceso de reactor adiabático sin intercambio térmico a través de la pared del reactor. El control del calor de la reacción altera la temperatura de la corriente del disolvente y el flujo del monómero en el reactor.

- 35 Tras la etapa (b), se pueden introducir etileno, comonómero, catalizador o disolvente de acuerdo con la invención. La temperatura de estos componentes también se controla hasta la temperatura predeterminada mediante intercambio de calor. En general, el catalizador se alimenta por separado con respecto a otras sustancias, preferentemente mezclándose o disolviéndose previamente en el disolvente.

- 40 El peso molecular y la densidad de la etapa (cuando el polímero se prepara mediante una reacción de dos o múltiples etapas) se analizan después de la etapa (b); o las propiedades físicas de los polímeros preparados mediante otras etapas se analizan la obtención de muestras de la resina después de la etapa (a) y los del polímero producido al final tras la etapa (b) se analizan de modo que la densidad, el peso molecular de los polímeros y similares se calculan para cada etapa.

- 45 Para medir las propiedades físicas, se pueden analogizar mediante las propiedades físicas del polímero obtenido llevando a cabo la reacción de cada etapa [(a) o (b)] en un único reactor en condiciones de polimerización idénticas (tales como temperatura, presión, disolvente, reactantes, catalizador y tiempo de tracción). De otro modo, se pueden analizar calculando los valores correspondientes a cada etapa de la reacción de múltiples etapas, como se ha indicado (B. Hagsroem Conference on Polymer Processing, 1977).

- 50 Entretanto, el tiempo de residencia en las etapas (a) o (b) se determina mediante el volumen diseñado y el resultado por tiempo para cada etapa. Con el fin de mantener las condiciones de operación con homogeneidad de las sustancias se requiere agitación adecuada para las etapas (a) y (b). El polímero de etileno o copolímero de etileno preparados al final se recuperan mediante un procedimiento adecuado para eliminar el disolvente.

#### Efectos ventajosos de la invención

- 55 Los copolímeros de etileno que tienen una distribución multimodal del peso molecular de acuerdo con la presente invención, que se preparan mediante la síntesis de múltiples etapas de etileno o  $\alpha$ -olefina, muestran el efecto de

propiedades físicas mejoradas (incluida la resistencia al impacto), además de la procesabilidad.

Por tanto, el copolímeros de etileno que tienen un punto de ablandamiento controlado y una resistencia al impacto diferente se pueden producir con una productividad elevada y los copolímeros se pueden aplicar a varios usos con propiedades físicas controladas.

#### 5 **Breve descripción de las figuras**

Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de realizaciones preferidas que se proporcionan junto con las figuras adjuntas:

La Fig. 1 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en serie de acuerdo con una realización preferible de la presente invención.

10 La Fig. 2 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en paralelo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención.

La Fig. 3 muestra los datos de la resistencia al impacto por caída de dardo de una realización preferible de la presente invención.

15 La Fig. 4 muestra los datos de la resistencia al impacto de alta velocidad de una realización preferible de la presente invención.

#### **Descripción detallada de los elementos principales**

- 11: bomba de alimentación del reactor de la etapa 1
- 12: Refrigerador de alimentación del reactor de la etapa 1
- 13: Calentador de alimentación del reactor de la etapa 1
- 20 14: reactor de temperatura baja de la etapa 1
- 15: alimentación de catalizador del reactor de temperatura baja de la etapa 1
- 16: reactor de temperatura alta de la etapa 2 conectado en serie
- 17: alimentación de catalizador del reactor de temperatura alta de la etapa 2
- 18: bomba de alimentación del reactor de la etapa 2
- 25 19: refrigerador de alimentación del reactor de la etapa 2
- 20: calentador de alimentación del reactor de la etapa 2
- 21: alimentación del reactor de la etapa 2
- 22: Alimentación de hidrógeno
- 31: bomba de alimentación del reactor de temperatura baja
- 30 32: bomba de alimentación del reactor de temperatura alta
- 33: refrigerador de alimentación del reactor de temperatura baja
- 34: calentador de alimentación del reactor de temperatura baja
- 35: refrigerador de alimentación del reactor de temperatura alta
- 36: calentador de alimentación del reactor de temperatura alta
- 35 37: reactor de temperatura baja
- 38: alimentación de catalizador del reactor de temperatura baja
- 39: alimentación de catalizador del reactor de temperatura alta
- 40: reactor de temperatura alta
- 41: mezclador en línea
- 40 42: alimentación del reactor de la etapa 2
- 43: alimentación de hidrógeno

#### **Mejor modo para llevar a cabo la invención**

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los Ejemplos, pero no se pretende que restrinjan el ámbito de la invención.

45 A menos que se indique en contra, todos los experimentos para sintetizar los ligandos y catalizadores se realizaron en atmósfera de nitrógeno con la técnica de Schlenk o de caja de guantes convencional y los disolventes orgánicos se usaron después de que se hubieran secado mediante reflujos sobre metal de sodio y benzofenona y después se destilaron inmediatamente antes de usar. El análisis RMN de <sup>1</sup>H de los ligandos y los catalizadores sintetizados se realizó usando el espectrómetro Varian Mercury 300 MHz a temperatura ambiente.

50 Como disolvente para la polimerización, se pasó secuencialmente ciclohexano a través de un tubo cargado con el catalizador Q-5 (de BASF), gel de sílice y alúmina activada y se introdujeron burbujas con nitrógeno con pureza elevada para eliminar suficientemente la humedad, el oxígeno y otro veneno de catalizador.

Se produjo una película procesada con el polímero polimerizado mediante una máquina de moldeo de película por soplado y las láminas se produjeron mediante una máquina de moldeo por vertido. La película y las láminas

comprimidas procesadas se analizaron mediante los procedimientos descritos más adelante.

1. Índice de fluidez del fundido (IF)

El IF se midió de acuerdo con la norma ASTM D 2839.

2. Densidad

5 La densidad se midió usando un tubo de gradiente de densidades de acuerdo con la norma ASTM D 1505.

3. Análisis de la temperatura de fusión (Tf)

La Tf se midió en la 2ª condición de calentamiento a una tasa de 10 °C/min en presencia de atmósfera de nitrógeno por medio de Dupont DSC2910.

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

10 El peso molecular se midió a 135 °C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia de disolvente 1,2,3-triclorobenceno usando PL210 GPC equipado con PL Mixed-BX2+preCol. El peso molecular se calibró usando patrones de poliestireno PL.

5. Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con la norma ASTM D638.

15 6. Resistencia al impacto por caída de dardo

La resistencia al impacto por caída de dardo se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1709.

7. Turbidez

La turbidez se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1003.

8. Resistencia al desgarro Elmendorf

20 La resistencia al desgarro Elmendorf se midió de acuerdo con la norma ASTM D1922.

9. Contenido de sustancias extraíbles

El contenido se puede determinar a partir de los datos obtenidos del análisis del fraccionamiento de elución con temperatura creciente midiendo la fracción soluble. El contenido se determinó mediante la proporción del pico de la fracción soluble producida tras la elución a 35 °C durante 10 minutos y el pico de cristalización global.

25 10. Prueba de punción a velocidad alta

Para medir la deformación con control del cambio de velocidad del impacto aplicado desde fuera, según se desee (Instrumented Impact Tester Model No. ITR 2000, de McVan), que se determina de acuerdo con la norma ASTM D3763. La lámina moldeada por extrusión de 2 mm de espesor se preparó y se evaluó en 400 kg de presión con la distancia de 165 mm desde la muestra.

30 **Ejemplo de preparación 1**

**Síntesis de cloruro de bis (2-fenil-4-fluorofenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)**

35 En éter dietílico (80 ml) disuelto se añadió lentamente 2-feni-4-fluorofenol (1,90 g, 10,09 mmol) y butil litio (4,8 ml) (en hexano 2,5M) a 0 °C. Después de reaccionar durante 5 horas a temperatura ambiente, la solución de (tricloro)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (1,64 g, 5,5 mmol) en 10 ml de éster dietílico se añadió lentamente y gota a gota a -78 °C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas y se filtró y evaporó para eliminar los volátiles. La recristalización de la mezcla de tolueno/hexano a -35 °C dio un sólido naranja (2,54 g).

Rendimiento: 85 %

RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ= 1,46 (s, 15H), 6,65 - 7,57 (m, 8H).

40 Todos los experimentos de los Ejemplos se realizaron de acuerdo con el proceso de polimerización de la solución en continuo como se ha descrito más adelante.

**Ejemplos 1-7**

Como único catalizador del punto de activación para los reactores de la etapa 1 y la etapa 2 conectados en serie se usó cloruro de bis(pentametilciclopentadienil)(2-fenil-4-fluorofenoxi)titanio (IV) preparado del Ejemplo de preparación

1. Las cantidades de catalizador usados se muestran en la Tabla 1. Ti representa el único catalizador del punto de activación, Al representa triisobutilaluminio como cocatalizador y B representa borato de trifenilmetilnitrotetrakis(pentafluorofenilo). Cada catalizador se disolvió en xileno a una concentración de 0,2 g/l, 5,0 g/l o 1,5 g/l. Para cada reactor la proporción de alimentación de etileno fue 4:6 y como comonomero se usó 1-octeno.

5 No obstante, se deberá determinar la cantidad de etileno que se va a alimentar en el reactor de la etapa 2, cuando la conversión es baja, considerando la cantidad de etileno sin reaccionar que fluye en el segundo reactor, con el fin de ajustar la densidad del polímero y el peso molecular del primer reactor. La conversión de cada reactor se puede estimar para la condición de reacción individual, a través de la condición de reacción para polimerizar un tipo de polímero y el gradiente de temperaturas en el reactor. Con el fin de producir copolímero con un IF relativamente alto

10 en el segundo reactor, se inyectó una cantidad adecuada de hidrógeno para controlar el peso molecular. Además, el peso molecular de cada reactor se puede controlar como una función de la temperatura del reactor y el contenido en 1-octeno, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 1.

Los copolímeros de etileno en los Ejemplos se prepararon con una estructura de densidad diferente usando sistemas y procesos catalíticos idénticos y el UF del copolímero de etileno final fue entre 0,8 y 1,3. La copolimerización se llevó a cabo para dar peso molecular idéntico, en la medida de lo posible, en las condiciones indicadas en la Tabla 1.

15

El copolímero de etileno preparado de este modo se extruyó a una temperatura de inyección de 160 - 170 - 170° C y una temperatura del molde de 175 °C para preparar película por soplado con un espesor de 40 µm y una anchura de 530 mm.

#### 20 **Ejemplos 8 ~ 14**

Se preparó una lámina de 2 mm de espesor en las condiciones de moldeo por extrusión: Cada copolímero de etileno preparado en los Ejemplos 1 a 7 se precalentó a 190 °C de la temperatura de moldeo bajo presión de 0,5 ton en 5 minutos y se función a una presión de 15 ton por 1 minuto. Después, el copolímero se enfrió en un molde con refrigeración con agua a temperatura ambiente con una presión de 15 ton durante 2 minutos.

#### 25 **Ejemplo comparativo 1**

Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (FN810 de grado disponible comercialmente de SK Energy), cuyas propiedades físicas se muestran en la Tabla 2. El copolímero de etileno se procesó en una película por soplado que tiene un espesor de 40 µm y una anchura de 530 mm mediante extrusión a una temperatura de inyección de 160-170-170° C y una temperatura del molde de 175 °C y las propiedades físicas se analizaron de forma comparativa.

30

#### **Ejemplo comparativo 2**

Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (un lote sin mezclar con LDPE, pero con una densidad baja, entre FH811U de grado disponible comercialmente de SK Energy), cuyas propiedades físicas se muestran en la Tabla 2. El copolímero de etileno se procesó en una película por soplado, como en el Ejemplo comparativo 1, y las propiedades físicas se analizaron de forma comparativa.

35

#### **Ejemplo comparativo 3**

Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (producto sin mezclar con LDPE, entre FH811U de grado disponible comercialmente de SK Energy), cuyas propiedades físicas se muestran en la Tabla 2. El copolímero de etileno se procesó en una película por soplado, como en el Ejemplo comparativo 1, y las propiedades físicas se analizaron de forma comparativa.

40

#### **Ejemplo comparativo 4**

Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (FN800 de grado disponible comercialmente de SK Energy), cuyas propiedades físicas se muestran en la Tabla 2. El copolímero de etileno se procesó en una película por soplado, como en el Ejemplo comparativo 1, y las propiedades físicas se analizaron de forma comparativa.

45

#### **Ejemplos comparativos 5 ~ 8**

Los copolímeros de etileno preparados de los Ejemplos comparativos 1 ~ 4 se procesaron de forma individual en una lámina con un espesor de 2 mm, mediante moldeo por extrusión, como se describe en los Ejemplos 8 ~ 14.

[Tabla 1]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Flujo total de la solución (kg/h)		10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9
Proporción de etileno (1ª etapa: 2ª etapa)		4:6	4:6	4:6	4,5:5,5	4:6	4:6	4:6
Proporción 1-octeno:etileno	1er reactor	0,29	0,25	0,23	0,23	0,25	0,21	0,19
	2º reactor	0,1	0,1	0,11	0,1	0,08	0,08	0,08
Cantidad de Ti ( $\mu\text{mol/kg}$ )	1er reactor	2,3	2,1	2,3	2,2	2,3	2,1	2,1
	2º reactor	7,8	7,9	7,9	8,2	7,9	7,9	8,2
Proporción Al/Ti		60	60	60	60	60	60	60
Proporción B/Ti		3	3	3	3	3	3	3
Alimentación de hidrógeno en el 2º reactor (ppm)		2	3	2	4	2	3	4
Temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )	1er reactor	115	105	112	107	112	104	103
	2º reactor	172	174	173	177	173	174	175
Polímero del 1er reactor	IF	0,09	0,05	0,07	0,05	0,07	0,04	0,03
	Densidad	0,901	0,904	0,907	0,907	0,905	0,909	0,911
Copolímero de etileno final	IF	1,2	1,0	1,1	0,95	1,1	0,92	1,0
	Densidad	0,9167	0,917	0,918	0,9185	0,9201	0,922	0,9236
GPC del copolímero de etileno final	PM promedio en número	30600	32200	31900	33100	31900	33800	31000
	PM promedio en peso	87300	95200	92400	99900	92200	102900	116600
	Índice de distribución del PM	2,85	2,96	2,9	3,01	2,89	3,04	3,76
-Proporción de etileno= 1er reactor: 2º reactor -Ti: en referencia al Ti en catalizador único de punto de activación -Al: en referencia a triisobutilaluminio como cocatalizador -B: en referencia a borato de trifenilmetiliniotetrakis(pentafluorofenil) como cocatalizador								

[Tabla 2]

		Ej. comp.1	Ej. comp.2	Ej. comp.3	Ej. comp.4
Copolímero de etileno final	IF	0,9	1,0	0,7	1,0
	Densidad	0,919	0,923	0,926	0,928
GPC del copolímero de etileno final	PM promedio en número	32400	31100	38900	30800
	PM promedio en peso	123700	117200	152200	116300
	Índice de distribución del PM	3,82	3,77	4,01	3,78

[Tabla 3]

	Propiedades físicas del copolímero de etileno		Propiedades físicas de la película			Propiedad física de la lámina moldeada por extrusión
	Punto de ablandamiento Vicat (°C)	Contenido de extraíbles (% en peso)	Resistencia al desgarro Elmendorf (MD,g/ $\mu$ )	Turbidez (%)	Resistencia al impacto por caída de dardo (g)	Resistencia al impacto de velocidad alta (N)
Ej. 1	102,1	1,5	11,0	8,9	1100	-
Ej. 2	103,4	1,4	10,8	9,3	1010	-
Ej. 3	106,0	1,0	10,4	10,6	920	-
Ej. 4	107,4	0,8	10,0	12,0	900	-
Ej.5	108,2	0,7	10,3	11,8	810	-
Ej.6	110,4	0,5	10,0	13,6	570	-
Ej.7	112,9	0,3	9,5	15,5	435	-
Ej.8	102,1	1,5	-	-	-	24,7
Ej.9	103,4	1,4	-	-	-	23,8
Ej.10	106,0	1,0	-	-	-	22,4
Ej.11	107,4	0,8	-	-	-	22,0
Ej.12	108,2	0,7	-	-	-	22,6
Ej.13	110,4	0,5	-	-	-	21,1
Ej. 14	112,9	0,3	-	-	-	20,9
Ej. comp. 1	106,8	4,0	17,8	31,6	280	-
Ej. comp. 2	110,0	3,5	13,0	33,0	265	-
Ej. comp. 3	115,1	1,4	10,6	31,8	250	-
Ej. comp. 4	115,3	1,2	8,6	26,7	225	-
Ej. comp. 5	106,8	4,0	-	-	-	17,8
Ej. comp. 6	110,0	3,5	-	-	-	16,9
Ej. comp. 7	115,1	1,4	-	-	-	15,9
Ej. comp. 8	115,3	1,2	-	-	-	14,3

Las tablas 1 y 2 muestran las condiciones de polimerización y las propiedades físicas de los polímeros producidos en la condición individual en los Ejemplos 1 a 14 y los Ejemplos comparativos 1 a 8.

5 La tabla 3 muestra las propiedades físicas de las películas preparadas de los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 y las de lámina moldeada por extrusión preparadas en los Ejemplos 8 a 14 y los Ejemplos comparativos 5 a 8. En la Tabla 3 se encuentra que la mayoría de las propiedades físicas de las películas de acuerdo con la invención habían mejorado a pesar del nivel similar de IF y de densidad. Todos los polímeros de los Ejemplos y Ejemplos comparativos se prepararon con un IF comparable pero con densidades diferentes.

5 Comparando las propiedades físicas en términos del punto de ablandamiento Vicat, se encuentra como en la Tabla 3, la mejora de la resistencia al impacto por caída de dardo es proporcional al punto de ablandamiento, y los polímeros de los ejemplos 1 a 7 dieron una resistencia al impacto más alta que los de los Ejemplos comparativos 1 a 4. Los resultados se muestran en la figura 3, que es un gráfico de la resistencia al impacto por caída de dardo que ha resultado de una realización preferible de la invención, frente al punto de ablandamiento.

10 Además, la energía del impacto de alta velocidad evaluada con las láminas moldeadas por extrusión mostraron resultados mejores en los Ejemplos 8 a 14 en comparación con las de los Ejemplos comparativos 5 a 8. Los resultados se muestran en la Fig. 4, que es un gráfico de la resistencia al impacto de alta velocidad de acuerdo con una realización preferible de la presente invención. El gráfico muestra la energía del impacto de alta velocidad frente al punto de ablandamiento.

Entretanto, se encuentra que los polímeros de los Ejemplos 1 a 7 muestran una transparencia excelente (turbidez) con independencia de la alteración del punto de ablandamiento. La misma ventaja se encuentra en el contenido de las sustancias extraíbles.

15 Aunque la presente invención se describe con detalle en referencia a los Ejemplos como anteriormente y las figuras adjuntas, un experto en la técnica en el campo de la industria a la que pertenece la invención puede realizar varias sustituciones, modificaciones o alteraciones sin desviarse el espíritu o el alcance de la invención, definida en las reivindicaciones adjuntas.

#### Aplicabilidad industrial

20 A partir de los copolímeros de etileno preparados mediante las etapas (a) y (b) o (a) a (c) de acuerdo con la presente invención se pueden obtener artículos moldeados del copolímero de etileno que se pueden utilizar para películas monocapa o multicapa, productos inyectados, productos mezclados, productos en lámina, moldeos por soplado, película por soplado, película por vertido, moldeos por inyección o de tubo.

25 La película se puede formar como una película por soplado o una película por vertido para proporcionar una película monocapa o multicapa para envoltura. Los copolímeros se pueden aplicar al uso para película contraíble, película para envolturas pesadas, película para envoltura para congelación, película para envoltura automática, película plástica estirable, bolsas o similares.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero de etileno con comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 ~ C18) que tiene la densidad de 0,900 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, y una resistencia al impacto por caída de dardo (F) que satisface la correlación con el punto de ablandamiento Vicat expresado por las Fórmulas (1) y (2):

5 [Fórmula 1]

$$F \geq 0,55 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 15$$

[Fórmula 2]

$$F \leq 1,7 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 200$$

10 en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo medida de acuerdo con la norma ASTM D1709.

2. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el comonomero de  $\alpha$ -olefina (C3 ~ C18) está seleccionado de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos.

15 3. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el contenido del comonomero de  $\alpha$ -olefina es de 1 a 40 % en peso.

4. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el contenido del comonomero de  $\alpha$ -olefina es de 1 a 30 % en peso.

5. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 4, que contiene 0,1 a 3,0 % en peso de sustancias extraíbles determinado en base al contenido de volátiles.

20 6. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 5, que satisface las fórmulas (1), (2) y (3):

[Fórmula 3]

$$F \leq 1,5 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 150$$

en la que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo medida de acuerdo con la norma ASTM D1709.

25 7. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 6, que satisface la fórmula (4) así como las fórmulas (1) a (3):

[Fórmula 4]

$$F \leq 1,3 \times e^{(9,3011/(1+(V - 59,4592)/76,3517)^2)} + 100$$

30 en la que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y F representa la resistencia al impacto por caída de dardo medida de acuerdo con la norma ASTM D1709.

8. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene una turbidez de 2 ~ 16.

9. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 5, cuyo valor de energía de rotura resistente al impacto de alta velocidad (E) satisface las Fórmulas(5) y (6):

35 [Fórmula 5]

$$E \geq 0,9 \times (-0,3306V + 57,898)$$

[Fórmula 6]

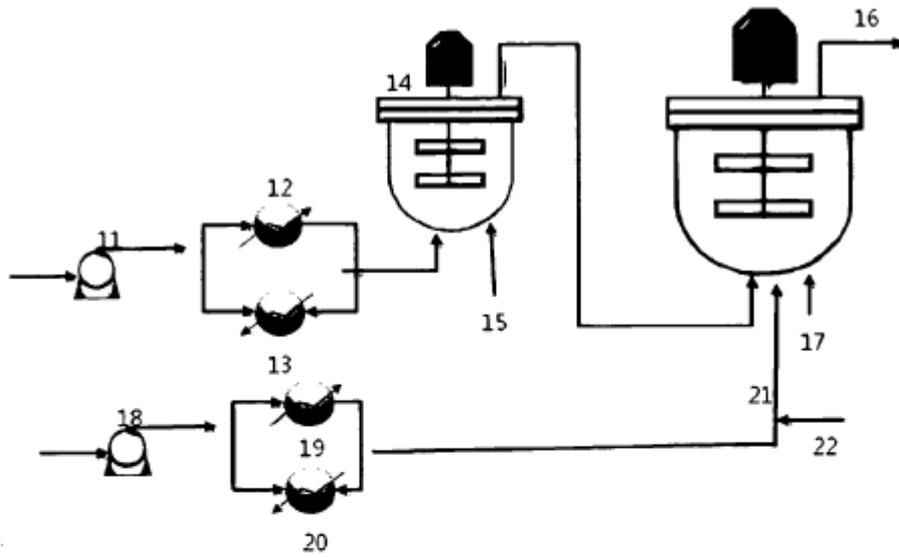
$$F \geq 1,2 \times (-0,3306V + 57,898)$$

40 en las que V representa el punto de ablandamiento Vicat medido de acuerdo con la norma ASTM D 1525; y E representa el valor de energía de rotura resistente al impacto.

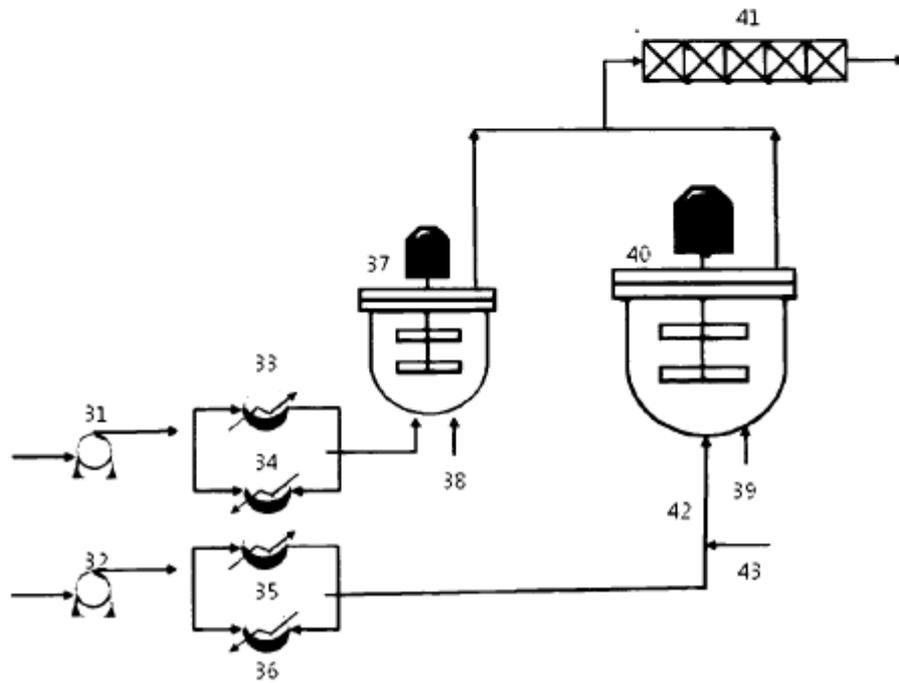
## ES 2 408 237 T3

10. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, que es un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene la densidad de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.
11. El copolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, que es un copolímero de etileno de muy baja densidad que tiene la densidad de 0,900 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.
- 5 12. La película monocapa o multicapas, productos inyectados, productos mezclados, productos en lámina, productos rotomoldeados, productos de tubos o productos moldeados por soplado, fabricados usando los copolímeros de etileno de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 13. La película monocapa o multicapas, productos inyectados, productos mezclados, productos en lámina, productos rotomoldeados, productos de tubos o productos moldeados por soplado, fabricados usando los copolímeros de etileno de acuerdo con la reivindicación 10.

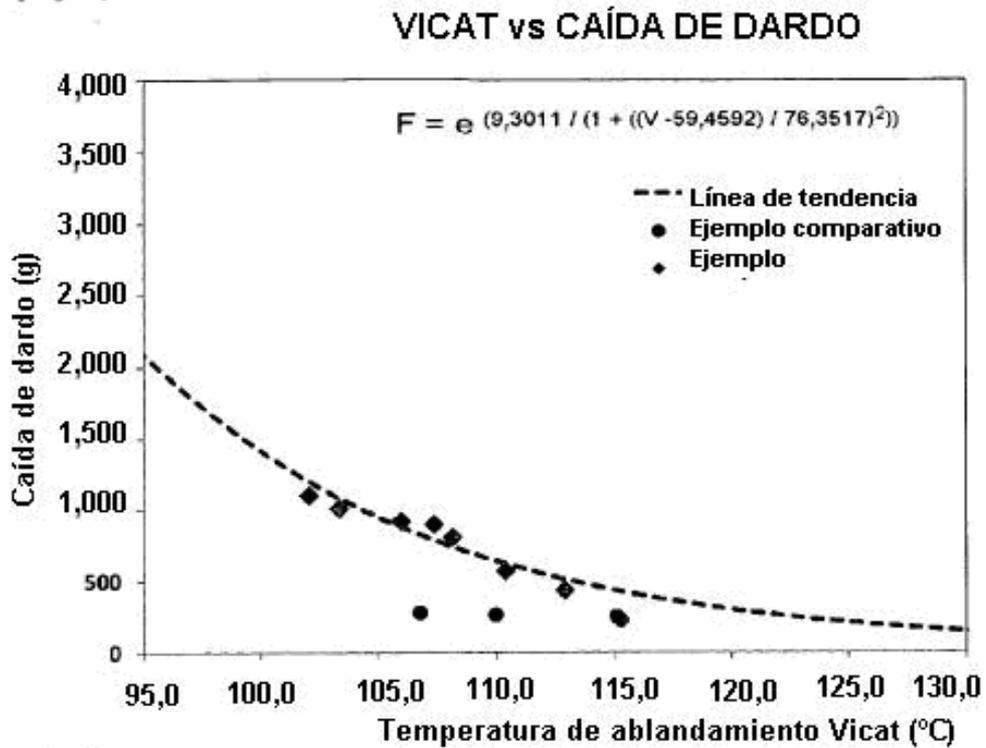
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

