

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 596**

51 Int. Cl.:

C08F 4/24 (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: **29.11.1999 E 99963987 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1192188**

54 Título: **Un procedimiento que produce polímeros**

30 Prioridad:

01.12.1998 US 203094

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

21.06.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, US**

72 Inventor/es:

**BERGMEISTER, JOSEPH, J.;
SECORA, STEVEN, J.;
GUENTHER, GERHARD;
BENHAM, ELIZABETH, A. y
MCDANIEL, MAX, P.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 408 596 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

Un procedimiento que produce polímeros

Esta invención se refiere al campo de los procedimientos que polimerizan etileno o que polimerizan etileno y al menos otra olefina, para producir un polímero.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Hay muchos procedimientos que polimerizan etileno o que polimerizan etileno y al menos otra olefina, para producir un polímero. Hay también muchos procedimientos de fabricación que usan estos tipos de polímeros para producir artículos útiles. Uno de estos procedimientos de fabricación se denomina moldeo por soplado.

10 En general, el moldeo por soplado es útil para producir productos de plástico hueco. Una ventaja principal del moldeo por soplado es su capacidad para producir formas huecas sin tener que unir dos o más partes moldeadas por separado.

15 Para producir un producto moldeado por soplado de buena calidad, se requiere comenzar con un polímero de buena calidad. Sin embargo, producir tales polímeros de buena calidad es difícil. Ha sido especialmente difícil producir un polímero de buena calidad que presente una alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (RGTM) y que sea útil para aplicaciones de moldeo por soplado. La patente europea EP 0 863 166 desvela que se puede producir un copolímero de etileno y una alfa-olefina superior con márgenes de tratamiento de la masa fundida ampliados y fractura de fusión reducida usando un sistema catalítico que contiene cromo y un cocatalizador de trialkilboro.

Por lo tanto, los autores proporcionan esta invención a fin de que dichos polímeros de buena calidad con alta RGTM sean más fácilmente obtenibles y fácilmente utilizables en aplicaciones de moldeo por soplado.

20 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al contenido de las reivindicaciones adjuntas.

25 En una realización de la invención se proporciona un polímero que comprende las siguientes propiedades: una densidad de 0,94 a aproximadamente 0,96 g/cm³, un índice de fusión con alta carga de 5 a 45 g/10 min, una relación de cizallamiento (índice de fusión con alta carga/índice de fusión) de 180 a 400, un índice de heterogeneidad de 25 a 55, una condición A de RGTM mayor que aproximadamente 1.000 horas y una Condición B de RGTM mayor que aproximadamente 200 horas, un hinchamiento de la boquilla normalizado de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,1, un hinchamiento en peso de aproximadamente 300 a aproximadamente 500 por ciento y un comienzo de fractura de fusión mayor que aproximadamente 2.000 s⁻¹.

30 Los términos "comprender", "comprende" y "que comprende" son abiertos y no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales que no se mencionan específicamente en esta memoria descriptiva.

Las expresiones "consiste en" y "que consiste en" son cerradas y excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales que no se mencionan específicamente en esta memoria descriptiva, sin embargo, no excluyen las impurezas normalmente asociadas con los elementos y materiales usados.

35 Las expresiones "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales que no se mencionan específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que tales etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, adicionalmente, no excluyen las impurezas asociadas normalmente a los elementos y materiales usados.

40 Los términos y las expresiones previas se destinan a uso en áreas fuera de la jurisdicción de los EE.UU. Dentro de la jurisdicción de los EE.UU. los términos y las expresiones anteriores se tienen que aplicar como son interpretados por los tribunales de los EE.UU., y la Oficina de Patentes de los EE.UU.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Esta polimerización se puede realizar de cualquier manera conocida en la técnica tal como condiciones de polimerización en fase gaseosa, en disolución o en suspensión. Se puede utilizar un reactor agitado para un procedimiento por lotes o se puede realizar la reacción de manera continua en un reactor de bucle.

45 Esta polimerización se realiza en una zona de polimerización. Se prefiere realizar esta polimerización en un reactor de bucle. Se prefiere más cuando se realiza dicha polimerización en un reactor de bucle en condiciones de polimerización en suspensión. En la actualidad, el diluyente preferido para polimerización en suspensión es isobutano.

50 Se conocen en la técnica reactores de bucle, véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.248.179, 4.424.341, 4.501.855 y 4.613.484. Se desvelan procedimientos especialmente preferidos en las patentes EE.UU. 4.589.957, 4.737.280, 5.597.892 y 5.575.979.

Una técnica de polimerización preferida es la que se refiere como una forma de partícula o procedimiento en

ES 2 408 596 T3

suspensión, en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que se hincha el polímero y ensucia el reactor. Tales técnicas de polimerización son conocidas en la técnica y se desvelan, por ejemplo, en Norwood, Pat. de EE.UU. N° 3.248.179.

5 Dos métodos de polimerización preferidos para los procedimientos en suspensión son los que emplean un reactor de bucle del tipo desvelado en Norwood y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, en los que las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores.

10 El diluyente, antes de entrar en el reactor, comprende isobutano. Adicionalmente, antes de que el diluyente entre en el reactor, la mayor parte de dicho diluyente es isobutano. Se prefiere que el diluyente contenga 60-100, más preferiblemente, 70-100 y lo más preferiblemente 80-100 por ciento en peso de isobutano basado en el peso del diluyente antes de que entre en el reactor.

15 La polimerización se realiza a una temperatura de aproximadamente 88°C (aproximadamente 190°F) a aproximadamente 110°C (aproximadamente 230°F). Sin embargo, se prefiere cuando dicha polimerización se realiza a una temperatura de aproximadamente 90,5°C (aproximadamente 195°F) a aproximadamente 107,2°C (aproximadamente 225°F) e incluso es más preferido cuando dicha polimerización se realiza a una temperatura de 93,3°C (200°F) a 104,4°C (220°F). A temperaturas por debajo de aproximadamente 88°C (aproximadamente 190°F) la eficacia del catalizador y el reactor se ve afectada negativamente. A temperaturas por encima de aproximadamente 110°C (aproximadamente 230°F) se podía ensuciar el reactor debido al hinchamiento del polímero.

20 La presión a la que se realiza la polimerización está en el intervalo de aproximadamente 2.756 kPa (aproximadamente 400 psia) a aproximadamente 5.512 kPa (aproximadamente 800 psia), preferiblemente aproximadamente 3.445 kPa (aproximadamente 500 psia) a 4.823 kPa (aproximadamente 700 psia). El catalizador usado en esta invención comprende cromo sobre un soporte, preferiblemente en la forma de óxido de cromo sobre un soporte. La cantidad de cromo sobre dicho soporte está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 4 por ciento en peso y lo más preferiblemente de 1,5 a 3 por ciento en peso, donde tales porcentajes en peso están basados en el peso del soporte.

25 El soporte comprende sílice y titania. Adicionalmente, dicho soporte tiene sílice, como su componente principal en peso y titania, como su componente minoritario en peso. Lo más preferido es cuando dicho soporte consiste esencialmente en sílice y titania, con pocas impurezas, si hay. Es incluso más preferido cuando la sílice y titania están cogelificadas.

30 La cantidad de titanio en el soporte es de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 4 a aproximadamente 8 por ciento y lo más preferiblemente de 4 a 6 por ciento en peso, donde dichos porcentajes en peso están basados en el peso del soporte. Cuando la cantidad de titanio es menor que aproximadamente 3,5 por ciento en peso, la RGTM de la resina producida tiende a ser demasiado baja. Cuando la cantidad de titanio es mayor que aproximadamente 10 por ciento en peso, el catalizador llegar a ser térmicamente inestable y la procesabilidad de la resina producida tiende a ser indeseable.

35 El soporte debería presentar una superficie específica de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 metros cuadrados por gramo. Es más preferido cuando el soporte presenta una superficie específica de aproximadamente 425 a 700 metros cuadrados por gramo y es lo más preferido cuando dicho soporte presenta una superficie específica de 450 a 650 metros cuadrados por gramo. Superficies específicas por debajo de aproximadamente 400 m²/g tienden a presentar menos actividad, menos RGTM y demasiado poco hinchamiento de la boquilla, mientras que superficies específicas por encima de aproximadamente 800 m²/g producen polímeros que presentan un hinchamiento de la boquilla que es demasiado alto, una cantidad de ramificación de cadena larga que es demasiado baja y posiblemente un índice de fusión que es demasiado bajo.

45 El soporte debería presentar un volumen de poro de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 centímetros cúbicos por gramo. Se prefiere más cuando el soporte presenta un volumen de poro de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3 cm³/g y es lo más preferido cuando dicho soporte presenta un volumen de poro de 2 a 2,7 cm³/gramo. Volúmenes de poro por debajo de aproximadamente 1,8 cm³/g producen polímero con RGTM baja, mientras que volúmenes de poro por encima de aproximadamente 4 cm³/g son difíciles de manipular en operaciones comerciales.

Métodos de producción de estos tipos de catalizadores con conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.900.457, 4.081.407, 4.392.990, 4.405.501, 4.735.931, 4.981.831.

55 El catalizador se debería activar en presencia de un ambiente oxidante (a veces referido como "atmósfera") a una temperatura mayor que aproximadamente 315°C (aproximadamente 600°F) a aproximadamente 593°C (aproximadamente 1.100°F). Es incluso más preferido cuando la temperatura es de aproximadamente 371°C (aproximadamente 700°F) a menor que 593°C (1.100°F) e incluso es más preferido cuando la temperatura es de aproximadamente 482°C (aproximadamente 900°F) a aproximadamente 588°C (aproximadamente 1.090°F) y es lo más preferido cuando la temperatura es de aproximadamente 482°C (aproximadamente 900°F) a 566°C (aproximadamente 1.050°F). A temperaturas por debajo de aproximadamente 315°C (aproximadamente 600°F) se

- 5 reduce la actividad del catalizador y las propiedades físicas del polímero se ven afectadas negativamente. A temperaturas por encima de aproximadamente 593°C (aproximadamente 1.100°F) hay una pérdida de RGTM en el polímero. En la actualidad, el ambiente oxidante preferido es aire. Esta activación se realiza durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 50 horas. Esto permite que una porción del cromo en un estado de valencia inferior se convierta en un estado hexavalente.
- El etileno usado debería ser etileno de calidad polimerización. Las otras olefinas que se pueden usar son alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono. En la actualidad, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno son las olefinas más preferidas. El catalizador se debe usar en presencia de un cocatalizador que es un compuesto de organoboro. Los compuestos de organoboro, como se usan en esta invención, presentan la siguiente fórmula general: $B(X)_3$.
- 10 En esta fórmula (X) es un hidrocarbilo que tiene de 1-20 átomos de carbono. En la actualidad, se prefiere cuando (X) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Sin embargo, es lo más preferido cuando (X) es seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo e isobutilo.
- Ejemplos de dichos compuestos son como sigue:
- trimetilboro;
- 15 trietilboro;
- tripropilboro;
- tributilboro y
- triisobutilboro.
- En la actualidad, se prefiere trietilboro.
- 20 La cantidad de compuesto de organoboro para uso en esta invención es de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 partes por millón en peso, basado en el peso del diluyente antes de que entre en el reactor. Sin embargo, se prefiere cuando la cantidad es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y es lo más preferido cuando la cantidad es de 2 a 4 partes por millón.
- 25 El polímero producido requiere tener las siguientes propiedades para ser un polímero que sea bueno para aplicaciones de moldeo por soplado.
- Se requiere que la densidad sea de 0,94 a 0,96 gramos por centímetro cúbico. Sin embargo, se prefiere cuando la densidad es de aproximadamente 0,95 g/cm³ a 0,96 g/cm³ y es más preferido cuando la densidad es de 0,953 g/cm³ a 0,958 g/cm³. Esta densidad se determina según ASTM D1505.
- 30 Se requiere que el índice de fusión con carga alta sea de 5 a 45 gramos por diez minutos. Sin embargo, se prefiere cuando el índice de fusión con carga alta es de aproximadamente 8 g/10 min a aproximadamente 35 g/10 min., e incluso es más preferido cuando el índice de fusión con carga alta es de 10 g/10 min., a 25 g/10 min. Este índice de fusión con carga alta se determina según ASTM D 1238.
- Se requiere que la relación de cizallamiento (IFCA/IF) sea de 180 a 400. Sin embargo, se prefiere cuando la relación de cizallamiento es de 180 a 350 y es incluso más preferido cuando la relación de cizallamiento es de 180-320.
- 35 Se requiere que el índice de heterogeneidad (Mp/Mn) sea de 25 a 55. Sin embargo, se prefiere cuando el índice de heterogeneidad es de 20 a 50 e incluso es más preferido cuando el índice de heterogeneidad es de 25 a 45 y es lo más preferido cuando el índice de Heterogeneidad es de 30 a 40. El índice de heterogeneidad se determinó por cromatografía de permeación en gel.
- 40 La condición A de la RGTM del polímero es mayor que 1.000 horas. La condición B de la RGTM del polímero es mayor que 200 horas, preferiblemente mayor que 300 horas. Estas RGTM se miden según ASTM D1693, Condiciones A y B. Adicionalmente, el polímero debería presentar una RGTM del frasco mayor que 700 horas cuando se mide según los ejemplos a continuación.
- 45 El hinchamiento de la boquilla es una señal de cuánto tiende el polímero fundido a ensancharse a medida que se extruye de la boquilla. El hinchamiento normalizado de la boquilla debería estar entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,1, preferiblemente, aproximadamente 0,9 y aproximadamente 1,05 y lo más preferiblemente, de 0,95 a 1,05. El hinchamiento de la boquilla normalizado fuera de este intervalo conduce a moldeo del frasco deficiente. El alto hinchamiento de la boquilla da como resultado que el parísón se extienda más allá del molde, conduciendo a, por ejemplo, "cierres" u otros problemas. El bajo hinchamiento de la boquilla puede causar un fallo al llenar el molde.
- 50 El hinchamiento en peso es una medida de cuanta memoria retiene el polímero a medida que se extruye. Un 300 por cien en peso de hinchamiento indica que el espesor de la pared del frasco final es tres veces la distancia de la abertura de la boquilla. Si el polímero presenta un hinchamiento en peso alto de manera característica, requiere una abertura de la boquilla menor para producir el espesor de pared requerido y una abertura menor puede restringir el

ES 2 408 596 T3

flujo del polímero y así el rendimiento de la máquina. El hinchamiento en peso debería estar entre aproximadamente 300 y aproximadamente 500 por ciento en peso, preferiblemente, aproximadamente 325 y aproximadamente 475 por ciento en peso y lo más preferiblemente, de 350 a 450 por ciento en peso.

El comienzo de la fractura de fusión debería ser mayor que 2.000 s^{-1} .

5 EJEMPLOS

Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar además la invención. El alcance de la invención no debería estar limitado a estos ejemplos.

ENSAYOS

10 Se usó un "Instrumento de Distribución de Tamaño de Poro de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-6" para determinar la superficie específica y el volumen de poro de los soportes. Este instrumento fue adquirido en la Quantachrome Corporation, Syosset, N. Y.

Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a 15°C por hora y acondicionada durante 40 horas a temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

15 El índice de fusión con carga alta (IFCA, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C , con un peso de 21.600 gramos.

El índice de fusión (IF, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C , con un peso de 2.160 gramos.

La resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (RGTM, h) se determinó según ASTM D1693, Condiciones A y B.

20 El índice de Heterogeneidad se determinó usando análisis por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, por sus siglas en inglés) que se realizaron a 140°C en un Water, modelo 150 GPC con un detector de índice de refracción. Se encontró una concentración de la disolución de 0,25 por ciento en peso en 1,2,4-triclorobenceno para proporcionar tiempos de elución razonables.

25 Las resinas poliméricas obtenidas por esta invención son útiles para aplicaciones de moldeo por soplado. En estos ejemplos se realizaron evaluaciones de moldeo por soplado de un frasco de 3,8 litros (un galón) (105,0 + 0,5 gm) en una máquina de moldeo por soplado de un solo cabezal Uniloy 2016 usando una boquilla de 6,4 cm (2,5 pulgadas) de diámetro, boquilla divergente de 20 grados, posición del acumulador del 32%, tiempo de soplado de 8,5 segundos, retraso de soplado de 0,10 segundos, retraso de pre-soplado de 0,75 segundos y una temperatura de moldeo de 45 grados $^{\circ}\text{F}$. Se usó una velocidad de tornillo alternativa de 5 rad/s (45 rpm), proporcionando una extrusión del paríson a velocidades de cizallamiento mayores que 10.000/s a través de la boquilla.

30 El porcentaje de hinchamiento en peso mide la cantidad de la resina fundida que se expande inmediatamente a medida que sale de la boquilla. Es una medida de la "memoria" de las cadenas poliméricas ya que pretenden relajar y reformar así la forma del polímero. El hinchamiento en peso es un parámetro importante ya que determina cómo de estrecha se debe ajustar la abertura de la boquilla para proporcionar un peso del frasco constante. Si una resina presenta alto hinchamiento en peso, la abertura de la boquilla requerida será más estrecha para producir el peso de la parte apropiado. Haciendo eso, requerirá mayor tensión empujar la resina por la boquilla que una resina de hinchamiento en peso menor. El hinchamiento en peso se define como la relación del espesor de la pared del frasco final a la abertura de la boquilla.

35 Otra medición de hinchamiento es hinchamiento de la boquilla o hinchamiento del diámetro. Esto es la relación del diámetro del paríson al diámetro de la boquilla. Estas cifras se refieren a una resina de polietileno moldeada por soplado comercial estándar, Marlex 5502, obtenida en Phillips Petroleum Company y se denominan así hinchamiento de la boquilla normalizado. El hinchamiento de la boquilla normalizado para otras resinas se indica como una relación del hinchamiento de la boquilla medido dividido por el hinchamiento de la boquilla del estándar Marlex 5502 que fue soplado en la misma máquina como un control realizado durante aproximadamente el mismo tiempo.

40 Se ensayó la resistencia al agrietamiento por tensión del frasco usando diez frascos de 105 gramos 3,8 litros (un galón) fabricados como se describió anteriormente en una máquina Uniloy 2016. Se llenaron los frascos con una disolución de detergente Orvus-K al 10%, se taparon y se pusieron en una habitación caliente a 60°C (140 grados $^{\circ}\text{F}$). Se anotaron los fallos de los frascos cada día y se calculó un tiempo de fallo medio de 50% para cada serie.

45 Se obtuvieron resultados de fractura de fusión de la boquilla capilar del extrusor usando un extrusor de un solo tornillo Killion de 2,54 cm (1 pulgada) (KL-100) provisto de un tornillo de barrera. Se unieron las boquillas capilares al extremo del extrusor con un adaptador. El adaptador estaba provisto de un transductor de presión Dynisco (modelo TPT432A) con un intervalo de medición de 0-34,5 MPa (0-5.000 psi), que se situó justo aguas arriba de la entrada a la boquilla capilar. Se usó una boquilla capilar de dos piezas. La primera sección consistió en un orificio eliminable (ángulo de entrada de 90 grados y longitud del filete cero) con un diámetro de entrada de 2,54 cm (1 pulgada) y un

ES 2 408 596 T3

diámetro de salida de 3,8 mm (0,15 pulgadas). La segunda sección consistía en un capilar con un diámetro de 3,81 mm (0,150 pulgadas) y 5,71 cm (2,25 pulgadas) de longitud del filete ($L/D = 15$).

Un experimento típico consistiría en extruir un polímero por un intervalo de caudales (RPM del tornillo) usando extrusor, adaptador y ajustes de temperatura de la boquilla de 170°C. Usando la boquilla capilar (descrita anteriormente) provista de la boquilla de orificio, se anotó la presión en el adaptador, caudal a diversas RPM junto con la RPM a la que tuvo lugar el comienzo de la fractura de fusión. La caída de presión frente a los datos de caudal también se recogieron usando la boquilla de orificio sola. Usando cálculos estándar para flujo a través de boquillas capilares, este dato se convirtió después en tensión de cizallamiento verdadera frente a velocidad de cizallamiento para cada resina examinada.

- 5
- 10 En algunos ejemplos y algunos ejemplos comparativos el catalizador contenía más de 1 por ciento en peso de cromo. En estos casos se añadió cromo extra al catalizador. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

EJEMPLOS 1-4

- 15 Estos polímeros se prepararon en un procedimiento en forma de partículas, continuo, poniendo en contacto un sistema catalítico con monómeros, que empleó un reactor de bucle de tuberías de diámetro 15,2 cm lleno de líquido con un volumen de 23 galones (87 litros), isobutano como el diluyente y ocasionalmente algún hidrógeno para regular el peso molecular del producto. Se hizo funcionar el reactor para tener un tiempo de contacto de 1,25 horas. Se varió la temperatura del reactor por un intervalo de 95°C a 107°C, dependiendo del experimento particular y la presión fue cuatro Mpa (580 psi). En condiciones de estado estacionario la velocidad de alimentación de isobutano fue aproximadamente 46 litros por hora, la velocidad de alimentación de etileno fue aproximadamente 13,5 kg/h (aproximadamente 30 lb/h) y la velocidad de alimentación de 1-hexeno se varió para controlar la densidad del producto polimérico. Se retiró polímero del reactor a la velocidad de aproximadamente 11 kg/h (aproximadamente 25 lb por hora) y se recuperó en una cámara instantánea. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en nitrógeno a aproximadamente 60-80 grados °C.
- 20
- 25

Se usó el etileno que se había secado sobre alúmina como el monómero. El isobutano que se había desgaseado por fraccionamiento y secado sobre alúmina se usó como el diluyente. También se usó a veces trietilboro o trietilaluminio como cocatalizador, como se indica en las tablas a continuación.

- 30 Se adquirió un sistema catalítico de cromo disponible comercialmente en la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo fue el Catalizador Magnapore 964. Presentaba un contenido en cromo de aproximadamente 1 por ciento en peso basado en el peso del sistema catalítico de cromo y aproximadamente 5 por ciento en peso de titanio basado en el peso del sistema catalítico total. En los Ejemplos 1-3 se añadió cromo extra al catalizador Magnapore 964. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

35 EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-15

Estos polímeros se prepararon en el mismo reactor y con los mismos parámetros del procedimiento como se describió anteriormente.

Se usaron diversos catalizadores y cocatalizadores en estos periodos como se indica en la tabla y en las descripciones a continuación.

- 40 En el ejemplo comparativo 1 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible de la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo fue el catalizador 969. Se añadió titanio secando primero el catalizador en nitrógeno seco en un lecho fluidizado a 204-260°C (400-500°F), disminuyendo después la temperatura a 121-204°C (250°F-400°F) tiempo durante el cual se añadió isopropóxido de titanio líquido durante un periodo de aproximadamente una hora. El isopropóxido de titanio evaporado mientras era transportado por el nitrógeno en un serpentín de acero inoxidable de 3,17 mm (1/8") que introdujo el vapor en el fondo del lecho. Después de que se hubo añadido todo el titanio, se reemplazó la corriente de gas nitrógeno por aire seco y se aumentó la temperatura hasta la temperatura de activación deseada de la manera habitual. Se analizó la composición del catalizador final después de activación.
- 45

- 50 En los ejemplos comparativos 2 y 15 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible de la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo fue vendido bajo el nombre de Sylopore 965. Este catalizador de cromo fue tratado con titanio durante la activación como se describió anteriormente.

En el ejemplo comparativo 3 se obtuvo un sistema catalítico de cromo de la W. R. Grace Corporation secando por pulverización un hidrogel de sílice-titania-cromia. Este sistema catalítico de cromo se denominó el catalizador SD Tergel.

- 55 En el ejemplo comparativo 4 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible en la W. R. Grace Corporation conocido como HA-30. Este catalizador de cromo se trató con titanio durante la activación como se describió anteriormente.

ES 2 408 596 T3

En los ejemplos comparativos 5 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible en la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo se vendió bajo el nombre de Sylopor 965.

5 En el ejemplo comparativo 6 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible en la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo fue el catalizador Magnapore 963. Se añadió cromo extra al catalizador. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

10 En el ejemplo comparativo 7 y 8 se obtuvo un sistema catalítico de cromo de la W. R. Grace Corporation, designado HPVSA que indica sus relativamente altos volumen de poro y superficie específica comparado con grados 969MS estándar. Se añadió cromo extra al catalizador. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

15 En los ejemplos comparativos 10 a 14 se adquirió un sistema catalítico de cromo comercialmente disponible en la W. R. Grace Corporation. Este sistema catalítico de cromo se vendió bajo el nombre Magnapore 964. En los ejemplos 10, 11 y 13, se añadió cromo extra al catalizador. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

20 En el ejemplo comparativo 9, se produjo un catalizador Magnapore 964 excepto que no se usó cromo en el procedimiento. Se añadió cromo extra al catalizador. Esto fue llevado a cabo por impregnación del catalizador para humedad incipiente o algo menos, con una disolución de metanol de nitrato de cromo (III) que contenía 0,5 g de Cr/100 ml.

TABLA UNO

CONDICIONES DEL PROCEDIMIENTO				
NÚMEROS DE EJEMPLO	1	2	3	4
Superficie específica de Catalizador (m ² /g)	555	555	555	553
Volumen de Poro de Catalizador (cm ³ /g)	2,11	2,11	2,11	2,26
Porcentaje en Peso de Titanio	5	5	5	5
Porcentaje en Peso de Cromo	3	3	2	1
Temperatura de Activación (°F)	1.000	1.000	1.000	1.000
Cocatalizador usado	TEB	TEB	TEB	TEB
Concentración de Cocatalizador (ppm)	2	4	2	2
PROPIEDADES DEL POLÍMERO				
Relación de Cizalla (IFCA\IF)	222	291	191	191
Índice de Fusión con Carga Alta (g/10 min.)	17,8	17,4	21,0	17,2
Densidad (g/cm ³)	0,9552	0,9564	0,9554	0,9567
Índice de Heterogeneidad (Mp\Mn)	33,5	43,9	38,1	38,8
Condición A RGTM (horas)	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000
Condición B RGTM (horas)	300	261	317	429
RGTM del Frasco (horas)	>700	>700	>700	>700
Hinchamiento de la Boquilla (normalizado)	0,97	1,02	1,02	1,08
Hinchamiento en Peso (porcentaje)	410	457	392	395
Fractura de Fusión (s-1)	2.194	2.169	2.155	2.200

TABLA DOS

CONDICIONES DEL PROCEDIMIENTO															
NÚMEROS EJEMPLO COMPARATIVO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Superf. Espec. de Catalizador (m2/g)	300	400	510	500	400	500	577	300	559	550	533	500	550	500	400
Vol. de Poro de Catalizador (cm3/g)	1,7	1	0,85	1,5	1	2,42	2,21	2,5	2,12	2,26	2	2,2	2,26	2,2	1
Porcentaje en Peso de Titanio	3	5	5	3,6	3,6	2,5	0	0	5	5	5	5	5	5	5
Porcentaje en Peso de Cromo	1	1	1	1	1	2	2	2	0,2	2	2	1	2	1	1
Temperatura Activación (°F)	1250	1200	1100	1100	1100	1000	1000	1200	1100	1100	1100	1100	1100	1000	1100
Cocataliz. usado	TEB	TEB	TEB	Ninguno	TEB	TEB	TEB	TEB	TEB	TEB	Ninguno	Ninguno	TEA	Ninguno	Ninguno
Concentración de Cocatalizador (ppm)	6,2	0,5	8	0	2,1	2	2	2	5	2	0	0	2	0	0

TABLA DOS (CONTINÚA)

NÚMEROS EJEMPLO COMPARATIVO	PROPIEDADES POLIMÉRICAS														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Relac. Cizallam. (FCA/IF)	128,6	108	-	93,5	81	174,5	137,5	156,9	100	248	87	68	139	63,1	86
Índice Fus. Carga Alta (g/10 min)	37,3	25	-	18,3	22,9	19,2	19,3	15,7	4	14,9	20,1	22,4	16,7	27	28,3
Densidad (g/cm ³)	0,958	0,956	-	0,958	0,955	0,955	0,954	0,954	0,958	0,955	0,959	0,956	0,955	0,958	0,961
Índice Heterogeneidad	22	-	-	-	16,8	24,7	14,4	14,2	20,9	41,9	12,6	-	30,2	16,3	13,9
Condición A RGTM (horas)	200	250	-	100	170	>1000	395	248	-	>1000	209	293	304	116	69
Condición B RGTM (horas)	50	100	-	51	92	241	73	61	-	170	45	121	102	46	44
RGTM Frasco (horas)	180	-	-	150	245	>700	>700	508	-	>700	-	375	>700	143	-
Hincham. Boquilla (normalizado)	1,30	1,03	-	1,07	1,22	1,18	1,16	1,05	-	1,12	1,48	1,24	1,24	1,60	1,26
Hincham. Peso (porcentaje)	-	-	-	-	-	436	375	349	-	434	353	-	330	-	-
Fractura Fusión (s-1)	-	-	-	-	601	2227	2241	2437	-	2196	1014	-	1624	544	601

Se debería observar que el Ejemplo Comparativo Tres no produce polímero. Adicionalmente, se debería observar que "-" significa que no se realizó medición.
Se debería observar que incluso aunque se considere el Ejemplo Comparativo 10 una operación comparativa debido a los valores obtenidos para RGTM (B) e hinchamiento en la boquilla normalizado, se considera que estos valores están dentro del error experimental de estas mediciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende polimerizar etileno o polimerizar etileno y al menos otra olefina, para producir un polímero,
en el que dicha polimerización se realiza en una zona de polimerización y
- 5 en el que dicha polimerización se realiza usando un catalizador y un cocatalizador y
en el que dicho catalizador comprende cromo sobre un soporte y
en el que la cantidad de dicho cromo sobre dicho soporte es de aproximadamente 0,5 a 5 por ciento en peso basado en el peso del soporte y
en el que dicho soporte comprende sílice, en mayor parte, y
- 10 en el que la cantidad de titanio en dicho soporte es mayor que aproximadamente 3,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso de dicho soporte y
en el que dicho soporte presenta una superficie específica de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 m²/g y
en el que dicho soporte presenta un volumen de poro de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 cm³/g y
en el que dicho catalizador ha sido activado a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 315°C (aproximadamente 600°F) a aproximadamente 593°C (aproximadamente 1.100°F) en presencia de un ambiente oxidante y
- 15 en el que dicho cocatalizador es un compuesto de organoboro
y en el que dicho polímero presenta una densidad de 0,94 a 0,96 g/cm³ determinada según ASTM D1505, un índice de fusión con alta carga de 5 a 45 g/10 min determinado según ASTM D1238, una relación de cizallamiento (índice de fusión con carga alta/índice de fusión) de 180 a 400, un índice de heterogeneidad (Mp/Mn) de 25 a 55, una condición A de RGTM mayor que 1.000 horas medido según ASTM D1693 y una condición B de RGTM mayor que aproximadamente 200 horas, medido según ASTM D1693.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero presenta un índice de heterogeneidad (Mp/Mn) de 30-45.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero presenta un hinchamiento en la boquilla normalizado de 0,8 a 1,1, un hinchamiento en peso de 300 a 500 por ciento en peso y un comienzo de fractura de fusión mayor que aproximadamente 2.000 s⁻¹.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero presenta un índice de fusión con carga alta de 10 g /10 min a 45 g/10 min.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha polimerización se realiza en condiciones de polimerización en suspensión.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha polimerización se realiza a una temperatura de aproximadamente 90,5°C (aproximadamente 195°F) a aproximadamente 107°C (aproximadamente 225°F).
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha polimerización se realiza a una presión de aproximadamente 3.445 kPa (aproximadamente 500 psia) a aproximadamente 4.823 kPa (aproximadamente 700 psia).
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha cantidad de dicho cromo sobre dicho soporte está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 por ciento en peso, en particular en el que dicho soporte presenta una superficie específica de aproximadamente 425 a aproximadamente 700 m²/g.
- 40 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicha cantidad de dicho titanio sobre dicho soporte está en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 por ciento.
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho soporte presenta un volumen de poro de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3 cm³/g.
- 45 11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho catalizador se activa en presencia de un ambiente oxidante a una temperatura de aproximadamente 371°C (aproximadamente 700°F) a menos de 593°C (1.100°F).
12. Un polímero que presenta una densidad de 0,94 a 0,96 g/cm³ determinado según ASTM D1505, un índice de fusión con carga alta de 5 a 45 g/10 min determinado según ASTM D1238, una relación de cizallamiento (índice

ES 2 408 596 T3

de fusión con carga alta/índice de fusión) de 180 a 400, un índice de heterogeneidad (M_p/M_n) de 25 a 55, una Condición A RGTM mayor que 1.000 horas medido según ASTM D1693 y una Condición B RGTM mayor que aproximadamente 200 horas medido según ASTM D1693, producido según cualquier reivindicación precedente.

- 5 13. El polímero según la reivindicación 12, en el que dicho polímero presenta un índice de fusión con carga alta de 10 g/10 min a 45 g/10 min.
14. El polímero según la reivindicación 12, que presenta una Condición A RGTM mayor que 1.000 horas y una Condición B RGTM mayor que 300 horas.
15. El polímero según la reivindicación 12, que presenta un RGTM del frasco mayor que 700 horas.
- 10 16. El polímero según la reivindicación 12, en el que dicho polímero presenta un hinchamiento en la boquilla normalizado de 0,8 a 1,1, un hinchamiento en peso de 300 a 500 por ciento en peso y un comienzo de fractura de fusión mayor que aproximadamente 2.000 s^{-1} .
17. El polímero según la reivindicación 12, en el que dicho polímero presenta una densidad de $0,953 \text{ g/cm}^3$ a $0,958 \text{ g/cm}^3$ o un índice de heterogeneidad (M_p/M_n) de 30-45.