

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 738**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010 E 10700975 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2382246**

54 Título: **Polimerización en fase gaseosa de una olefina con alqueno de C4-10 sustituido en 3**

30 Prioridad:

**23.01.2009 US 146915 P**

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

**17.12.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL;  
PETTIJOHN, TED;  
BUCHHOLZ, STEFAN;  
ELLERMANN, GERHARD;  
BENTZROD, PAL;  
DRENG, TORE y  
LINDROOS, JARMO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 434 738 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**

Polimerización en fase gaseosa de una olefina con alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION****CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento, eficiente, para la preparación de un interpolímero de alqueno, que comprende polimerizar al menos un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y otro alqueno de C<sub>2-8</sub> en una polimerización en fase gaseosa usando un sistema catalítico de polimerización. La invención también se refiere a interpolímeros obtenibles a partir del procedimiento.

**DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA**

- 10 Los alquenos, tales como etileno, se copolimerizan a menudo con comonómeros a fin de obtener polímeros que tienen propiedades particulares. De este modo, es habitual copolimerizar etileno con comonómeros tales como 1-hexeno o 1-octeno a fin de obtener un polímero que tiene, por ejemplo, una menor densidad con respecto al homopolímero de etileno. La disminución de la densidad del interpolímero impacta generalmente de forma positiva sobre un número de sus propiedades mecánicas, haciendo potencialmente al polímero más útil en un número de  
15 aplicaciones finales. De este modo, los comonómeros se usan generalmente para personalizar las propiedades de un polímero para adecuarlas a su aplicación diana. Hay muchos interpolímeros de etileno comercialmente disponibles, por ejemplo que comprenden como comonómeros 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

- Una proporción significativa de polímero alquénico, por ejemplo polietileno, se produce industrialmente usando polimerización en fase gaseosa. La polimerización en fase gaseosa tiene varias ventajas con respecto a la  
20 polimerización en suspensión. En primer lugar, no hay necesidad de un diluyente de la suspensión, que en la polimerización en suspensión es un componente que está presente en una gran cantidad en la planta de producción, pero que se debe de separar del polímero al final del proceso de polimerización y se debe de recuperar y purificar para su reutilización. En segundo lugar, el secado del polímero tras una polimerización en fase gaseosa, en comparación con una polimerización en fase de suspensión, es mucho más simple. En tercer lugar, los polvos  
25 poliméricos que son demasiado pegajosos para manipularlos en la polimerización en suspensión se pueden comportar bien en la polimerización en fase gaseosa, por ejemplo los polímeros que tienen una densidad de 920 kg/m<sup>3</sup> pueden ser demasiado pegajosos y solubles para ser producidos en la polimerización en suspensión, mientras que los polímeros correspondientes que tienen una densidad de 910 kg/m<sup>3</sup> se pueden producir fácilmente en la polimerización en fase gaseosa. En cuarto lugar, en el caso de un procedimiento de múltiples etapas en el que se requiriese mucho menos comonómero en la segunda etapa, en el caso de un reactor en fase gaseosa, no habría  
30 necesidad de eliminar el comonómero del caudal de polímero entre los reactores.

- La polimerización en fase gaseosa se puede llevar a cabo usando cualquier sistema catalítico de polimerización convencional, por ejemplo un sistema catalítico de Ziegler Natta, un sistema catalítico de un único sitio, o un sistema  
35 catalítico que contiene óxido de cromo (tipo Phillips). El sistema catalítico escogido viene dictado en gran medida por qué propiedades se desean en el interpolímero final. Por ejemplo, si se desea un interpolímero con buenas propiedades de procesamiento, es probable que el experto escoja un catalizador de Ziegler Natta o un catalizador de óxido de cromo. Por otro lado, si la propiedad deseada clave del interpolímero es que sea homogéneo, probablemente el experto elegiría un sistema catalítico que comprenda un catalizador de un solo sitio.

- Independientemente de la naturaleza del sistema catalítico de polimerización usado, cuando se lleva a cabo  
40 industrialmente la polimerización en fase gaseosa se realiza habitualmente en un procedimiento continuo, debido a que es económicamente más atractivo. De este modo, el sistema catalítico de polimerización se introduce de forma continua en el reactor de fase gaseosa junto con los monómeros apropiados, mientras que se retira de forma continua el polímero deseado. La adición continua de sistema catalítico reciente es necesaria debido a que cuando se retira el polialqueno deseado del sistema de reactor, también se retira una cierta cantidad de sistema catalítico.  
45 De este modo, es importante proporcionar sistema catalítico adicional a fin de mantener la reacción de polimerización.

- Una desventaja de este montaje de fabricación, sin embargo, es que el sistema catalítico que se retira del reactor con el polímero deseado no se puede separar habitualmente de él. En su lugar, el sistema catalítico estará presente típicamente en el polímero en forma de un resto parcialmente modificado. En otras palabras, el sistema catalítico  
50 está presente en el polialqueno como una impureza.

La presencia de restos del sistema catalítico en polímeros tales como polietileno es indeseable por muchas razones, por ejemplo

- hacen difícil su procesamiento, por ejemplo en fibras o películas, si los restos forman partículas del mismo tamaño o mayor que el grosor de las fibras o películas

- reducen el comportamiento del polímero en su uso final, por ejemplo pueden reducir el comportamiento óptimo de las películas obtenidas usando el polímero al obtener falta de homogeneidad visualmente observable en la película, a menudo denominadas geles, specs u hojas de pez
- 5 - pueden hacer a los polímeros inadecuados para uso en aplicaciones en las que se requiere que el nivel de impurezas presentes en ellos esté por debajo de un cierto estándar, por ejemplo en aplicaciones alimentarias y/o médicas
- pueden actuar, a través de su contenido de metales de transición, como aceleradores para la degradación polimérica, dando eventualmente como resultado la decoloración y pérdida de resistencia mecánica.

10 De este modo, generalmente es deseable intentar minimizar la cantidad de sistema catalítico necesaria para obtener una cantidad dada de polímero. Esto ayuda a superar los problemas mencionados anteriormente en el procesamiento y uso, y también disminuye el coste de producción del polímero mediante el coste reducido del sistema catalítico por tonelada de polímero. También minimiza cualesquiera riesgos de seguridad asociados con la manipulación de materiales catalíticos. Adicionalmente, la capacidad para usar una menor cantidad de sistema catalítico por kg de polímero final permite en algunos casos a las plantas de producción incrementar su velocidad de producción sin incrementar su tamaño del reactor.

15 Existen muchos métodos conocidos que incrementarían habitualmente la productividad del sistema catalítico (es decir, tonelada de polímero/kg de sistema catalítico) para un sistema catalítico dado. Estos incluyen incrementar el tiempo de permanencia en el reactor, incrementar la temperatura de polimerización, incrementar la presión parcial de monómero y/o la presión parcial de comonómero. Sin embargo, todos estos enfoques sufren serios inconvenientes.

20 El incremento del tiempo de permanencia sólo se puede realizar disminuyendo la velocidad de producción, lo que es económicamente desfavorable, o incrementando la concentración de polímero en el reactor, lo que puede conducir fácilmente al ensuciamiento y/o grumos en el reactor, y finalmente a una parada prolongada para la limpieza. El incremento de la presión parcial del monómero tiene un efecto negativo sobre la economía de la producción al reducir la conversión relativa de monómero. El incremento de la presión parcial de comonómero aumenta la incorporación de comonómero, y de este modo, en efecto, conduce a la producción de un interpolímero diferente del buscado como diana. El incremento de la temperatura de polimerización desde la temperatura de operación habitual es probablemente la estrategia más habitual empleada hasta la fecha, pero al igual que con el incremento del tiempo de permanencia, puede conducir al desprendimiento de láminas o grumos o trozos grandes del reactor en el reactor, y nuevamente a una larga parada para la limpieza del sistema reactor.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una gráfica del coeficiente de actividad del sistema catalítico frente a la densidad de polietileno para una polimerización llevada a cabo con un catalizador de un único sitio.

35 La Figura 2 es una gráfica del coeficiente de actividad del sistema catalítico frente a la densidad del polietileno para una polimerización llevada a cabo con un catalizador de Ziegler Natta.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

40 A la vista de los inconvenientes de la técnica anterior, se necesitan procedimientos de polimerización alternativos para la preparación de polímeros alquénicos, y, en particular, interpolímero alquénico, que permitan que se minimice la cantidad de sistema catalítico necesaria para obtener una cantidad dada de polímero. Se desean especialmente procedimientos que permitan que la reacción se lleve a cabo en condiciones convencionales de polimerización en fase gaseosa (es decir, condiciones típicas de temperatura y presión) así como en reactores de fase gaseosa existentes.

45 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que la productividad (es decir, tonelada de polímero/kg de sistema catalítico) del sistema catalítico de la polimerización en la polimerización en fase gaseosa de 1-alqueno, tal como etileno, aumenta significativamente usando como comonómero un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3, en lugar de un alqueno de C<sub>4-10</sub> lineal no sustituido convencional. Como resultado, se puede usar una cantidad significativamente menor de sistema catalítico para fabricar una cantidad dada de un interpolímero que comprende el alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 (es decir, la productividad del sistema catalítico se aumenta significativamente). Ventajosamente, las propiedades principales de un interpolímero de 1-alqueno/alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 (por ejemplo, MFR<sub>2</sub>, densidad, punto de fusión, Mw, Mn y distribución de pesos moleculares) se pueden mantener en un nivel comparable a las propiedades del interpolímero de 1-alqueno/alqueno de C<sub>4-10</sub>-lineal no sustituido convencional. De este modo, el procedimiento descrito aquí ofrece un enfoque económicamente atractivo para obtener interpolímeros que se pueden usar como sustitutos para los copolímeros de etileno-1-hexeno y etileno/1-octeno comercialmente disponibles.

55 Los copolímeros que comprenden etileno y 3-metil-but-1-eno se han descrito previamente en la técnica anterior, por ejemplo en los documentos WO2008/006636, EP-A-0058549 y WO2008/003020. Sin embargo, ninguno de estos

documentos describe específicamente una copolimerización en fase gaseosa de 3-metil-but-1-eno con otro alqueno de C<sub>2-8</sub>. En su lugar, el documento WO2008/006636 se centra en la polimerización en suspensión de etileno y 3-metil-but-1-eno, y, en particular, en la polimerización en suspensión usando un sistema catalítico no soportado. Se prefiere la polimerización en suspensión con un sistema catalítico no soportado, debido a que el sistema catalítico tiene una mayor actividad en condiciones de suspensión, y se puede evitar la necesidad de un soporte.

El documento EP-A-0058549 describe un catalizador de Ziegler Natta para la polimerización de etileno, incluyendo su copolimerización con otras olefinas. En la descripción del documento EP-A-0058549 se menciona una lista de comonómeros, pero no hay ninguna descripción allí de un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 tal como 3-metil-1-buteno. No obstante, uno de los ejemplos en la sección experimental (ejemplo 51) del documento EP-A-0058549 ilustra la copolimerización en fase de suspensión de etileno y 3-metil-1-buteno. Sin embargo, los resultados en la Tabla 5 muestran que la actividad catalítica de Ziegler Natta es menor cuando se usa 3-metil-1-buteno como comonómero con respecto al uso de 1-hexeno o 1-octeno como comonómero.

El documento WO 2008/003020 se centra en la producción de películas que tienen propiedades específicas, tales como resistencia al impacto por caída de dardo y velocidad de transmisión de vapor de humedad. En los ejemplos del documento WO 2008/003020 se dan unos pocos detalles sobre cómo se preparan los polímeros procesados a películas. Ciertamente, no hay ninguna mención en los ejemplos del documento WO 2008/003020 de la fabricación de los polímeros mediante polimerización en fase gaseosa.

En consecuencia, ninguno de los documentos mencionados anteriormente enseñan o describen que la productividad catalítica de un sistema catalítico de polimerización en una copolimerización en fase gaseosa de un alqueno de C<sub>2-8</sub>, tal como etileno, se puede aumentar significativamente utilizando como comonómero 3-metil-but-1-eno, en lugar de comonómeros convencionales tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un interpolímero de alqueno, que comprende polimerizar al menos un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y al menos un alqueno de C<sub>2-8</sub> en una polimerización en fase gaseosa usando un sistema catalítico de polimerización.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el sistema catalítico de polimerización está en forma de partículas. De forma particularmente preferible, el sistema catalítico comprende un portador.

En una realización preferida adicional del procedimiento de la presente invención, el sistema catalítico de polimerización comprende un catalizador de sitio único o un catalizador de Ziegler Natta, especialmente un catalizador de sitio único.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un interpolímero de alqueno obtenible mediante un procedimiento como se describe aquí anteriormente.

En una realización preferida adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para incrementar la productividad de una polimerización en fase gaseosa, que comprende polimerizar al menos un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 con otro alqueno de C<sub>2-8</sub>.

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 en la preparación de un interpolímero de alqueno de C<sub>2-8</sub> mediante polimerización en fase gaseosa.

En una realización preferida adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa, que comprende polimerizar un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y opcionalmente otro alqueno de C<sub>2-8</sub> usando un sistema catalítico de polimerización, en el que dicha polimerización se lleva a cabo en una concentración de hidrocarburo saturado de C<sub>3-8</sub> (por ejemplo alqueno de C<sub>3-8</sub>) menor que 10% en moles.

En una realización preferida, la polimerización se lleva a cabo en modo condensado o modo supercondensado.

En una realización preferida adicional, la presente invención proporciona un procedimiento de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 en una polimerización en fase gaseosa, en el que dicho alqueno constituye más del 5% en peso de un líquido (por ejemplo un líquido vaporizable) que se alimenta continuamente al reactor de la polimerización en fase gaseosa.

#### Definiciones

Como se usa aquí, la expresión "interpolímero de alqueno" se refiere a polímeros que comprenden unidades repetidas que derivan de al menos un monómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y al menos algún otro alqueno de C<sub>2-8</sub>. Los interpolímeros preferidos son binarios (es decir, los interpolímeros preferidos son copolímeros) y comprenden unidades repetidas que derivan de un tipo de comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y algún otro tipo de monómero de alqueno de C<sub>2-8</sub>. Otros interpolímeros preferidos son ternarios, por ejemplo comprenden unidades repetidas que derivan de un tipo de comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 y dos tipos de monómero de alqueno de C<sub>2-8</sub>. Los interpolímeros particularmente preferidos son copolímeros. En interpolímeros

preferidos, está presente al menos 0,01% en peso, todavía más preferiblemente al menos 0,1% en peso, por ejemplo al menos 0,5% en peso de cada monómero, basado en el peso total del interpolímero.

Por el contrario, la expresión “homopolímero de alqueno”, como se usa aquí, se refiere a polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas que derivan de un tipo de alqueno de  $C_{2-8}$ , por ejemplo etileno. Los homopolímeros pueden comprender por ejemplo, al menos 99,9% en peso, por ejemplo al menos 99,99% en peso, de unidades repetidas que derivan de un tipo de alqueno de  $C_{2-8}$  basado en el peso total del polímero.

Como se usa aquí, la expresión “alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3” se refiere a un alqueno que tiene: (i) una cadena principal que contiene 4 a 10 átomos de carbono, en el que la cadena principal es la cadena de carbono más larga en la molécula que contiene un doble enlace alquénico, y (ii) un sustituyente (es decir, un grupo distinto de H) en la posición 3.

La polimerización en fase gaseosa es una expresión de la técnica, y se entiende fácilmente por la persona experta. Como se usa aquí, las expresiones “modo condensado” y “modo supercondensado” se refiere a la polimerización en fase gaseosa en la que un líquido vaporizable se alimenta de forma continua al reactor.

Como se usa aquí, la expresión “sistema catalítico” se refiere a la entidad activa total que cataliza la reacción de polimerización. Típicamente, el sistema catalítico es un sistema catalítico de coordinación que comprende un compuesto de metal de transición (el precursor de sitio activo) y un activador (algunas veces denominado cocatalizador) que es capaz de activar el compuesto de metal de transición. El sistema catalítico de la presente invención comprende preferiblemente un activador, al menos un precursor del sitio activo de metal de transición, y un material constructor de partículas, que puede ser el activador u otro material. Preferiblemente, el material constructor de partículas es un portador.

Como se usa aquí, la expresión “sistema catalítico de múltiples sitios” se refiere a un sistema catalítico que comprende al menos dos sitios activos diferentes que derivan de al menos dos precursores de sitio activo químicamente diferentes. Los ejemplos de un sistema catalítico de múltiples sitios son aquel que comprende dos o tres precursores de sitios activos metalocénicos, aquel que comprende dos o tres precursores de sitio activo de Ziegler Natta diferentes, o aquel que comprende un sitio activo de Ziegler Natta y un sitio activo metalocénico. Si hay sólo dos sitios activos en el sistema catalítico, se puede denominar un sistema catalítico de sitio dual. Los sistemas catalíticos de múltiples sitios en partículas pueden contener sus sitios activos diferentes en un único tipo de partícula catalítica. Como alternativa, cada tipo de sitio activo puede estar contenido cada uno en partículas distintas. Si todos los sitios activos de un tipo están contenidos en partículas distintas de un tipo, cada tipo de partículas puede entrar al reactor a través de su propia entrada.

Como se usa aquí, la expresión “catalizador de un solo sitio” se refiere a un catalizador que tiene un tipo de sitio catalítico activo. Un ejemplo de un catalizador de un solo sitio es un catalizador que contiene metaloceno. Un catalizador de Ziegler Natta (ZN) típico, obtenido de, por ejemplo, impregnación de  $TiCl_4$  en un material portador, o un catalizador de óxido de cromo (Philips), obtenido de, por ejemplo, impregnación de óxido de cromo en sílice, no son catalizadores de un solo sitio, ya que contienen una mezcla de diferentes sitios que dan lugar a cadenas poliméricas de diferente composición.

Como se usa aquí, la expresión catalizador de “Ziegler Natta (ZN)” se refiere a un catalizador que comprende preferiblemente un componente de metal de transición (por ejemplo Ti) que está enlazado mediante enlace sigma a sus ligandos, y un activador (por ejemplo, un compuesto organometálico que contiene Al). Los catalizadores de Ziegler Natta preferidos comprenden adicionalmente un material constructor de partículas.

Como se usa aquí, la expresión “sección de polimerización” se refiere a todos los reactores de polimerización presentes en una polimerización de múltiples etapas. La expresión también engloba cualesquiera reactores de prepolimerización que se usen.

Como se usa aquí, el término “multimodal” se refiere a un polímero que comprende al menos dos componentes, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes y/o mediante un sistema catalítico de múltiples sitios en una etapa y/o usando dos o más sistemas catalíticos diferentes en una etapa de polimerización que da como resultado diferentes pesos moleculares (medio ponderal) y distribuciones de pesos moleculares para los componentes. El prefijo “multi” se refiere al número de componentes diferentes presentes en el polímero. De este modo, por ejemplo, un polímero que consiste en dos componentes solamente se denomina “bimodal”. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción de peso de polímero en función de su peso molecular, de un polialqueno multimodal mostrará dos o más máximos, o al menos se anchará de forma distinta en comparación con las curvas para los componentes individuales. Además, la multimodalidad se puede mostrar como una diferencia en la temperatura de fusión o cristalización de los componentes.

Por el contrario, un polímero que comprende un componente producido en condiciones constantes de polimerización se denomina aquí unimodal.

Alqueno de  $C_{2-8}$

A fin de producir un interpolímero, el alqueno de  $C_{2-8}$  debería ser un alqueno diferente al alqueno usado como el alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3. Se puede usar uno o más (por ejemplo dos o tres) alquenos de  $C_{2-8}$ . Preferiblemente, sin embargo, se usa uno o dos, por ejemplo un, alqueno de  $C_{2-8}$ .

5 Preferiblemente, el alqueno de  $C_{2-8}$  es un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de  $C_{2-8}$  es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de  $C_{2-8}$  está preferiblemente insaturado en los números 1 y 2 de carbono. El alqueno de  $C_{2-8}$  preferido son así 1-alquenos de  $C_{2-8}$ .

El alqueno de  $C_{2-8}$  es preferiblemente un alqueno lineal. Todavía más preferiblemente, el alqueno de  $C_{2-8}$  es un alqueno de  $C_{2-8}$  no sustituido.

10 Los ejemplos representativos de alquenos de  $C_{2-8}$  que son adecuados para uso en el procedimiento de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Preferiblemente, el alqueno de  $C_{2-8}$  se selecciona de etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. Particularmente de forma preferible, el alqueno de  $C_{2-8}$  es etileno o propileno, por ejemplo etileno.

15 Los alquenos de  $C_{2-8}$  para uso en la presente invención están comercialmente disponibles. Como alternativa, etileno, propileno y but-1-eno se pueden preparar mediante craqueo térmico. Las olefinas lineales superiores están disponibles a partir de la oligomerización catalítica de etileno, o mediante síntesis de Fischer Tropsch.

Alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3

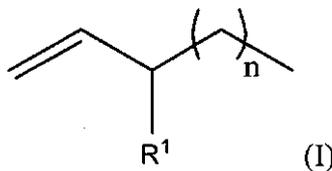
20 Se ha encontrado que la polimerización en fase gaseosa del alqueno de  $C_{2-8}$  descrito anteriormente con alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 se produce con eficiencia inesperadamente elevada (es decir, excelente productividad catalítica). También se ha mostrado que para proporcionar un polímero de una densidad dada, es necesario incluir en él menos alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 que 1-hexeno o 1-octeno. Esto es ventajoso ya que el coste de los comonomeros tales como 1-hexeno, 1-octeno o alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es mucho mayor que el coste de etileno o propileno.

25 Preferiblemente, el presente sustituyente en el carbono 3 del alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ . El grupo alquilo puede estar sustituido con sustituyentes no hidrocarbílicos, o puede no estar sustituido. Los ejemplos representativos de sustituyentes no hidrocarbílicos que pueden estar presentes en el grupo alquilo incluyen F y Cl. Preferiblemente, sin embargo, el grupo alquilo de  $C_{1-6}$  no está sustituido. De forma particularmente preferible, el grupo sustituyente presente en el carbono 3 es un grupo alquilo de  $C_{1-3}$  tal como metilo, etilo o isopropilo. El metilo es un grupo sustituyente especialmente preferido.

30 Preferiblemente, el alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 está sustituido solamente en el carbono 3. Sin embargo, si hay un sustituyente en otra posición, es preferiblemente un grupo alquilo de  $C_{1-6}$  como se describe anteriormente para el sustituyente presente en el carbono 3.

35 El alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es preferiblemente un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 está preferiblemente insaturado en los números 1 y 2 de carbono. Los alquenos de  $C_{4-10}$  sustituidos en 3 preferidos son así 1-alquenos de  $C_{4-10}$  sustituidos en 3.

Los alquenos de  $C_{4-10}$  sustituidos en 3 preferidos para uso en el procedimiento de la presente invención son aquellos de fórmula (I):



40 en la que  $R^1$  es un grupo alquilo de  $C_{1-6}$  sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido, y  $n$  es un número entero entre 0 y 6.

En compuestos preferidos de fórmula (I),  $R^1$  es metilo o etilo, por ejemplo metilo. En otros compuestos preferidos de fórmula (I),  $n$  es 0, 1 ó 2, aún más preferiblemente 0 ó 1, por ejemplo 0.

45 Los ejemplos representativos de compuestos de fórmula (I) que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención incluyen 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 3-etil-1-penteno y 3-etil-1-hexeno. Un alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 particularmente preferido para uso en el procedimiento de la presente invención es 3-metil-1-buteno.

Los alquenos de  $C_{4-10}$  sustituidos en 3 para uso en la invención están comercialmente disponibles, por ejemplo de Sigma-Aldrich. 3-Metil-1-buteno se puede obtener, por ejemplo, según el documento WO 2008/006633.

## Sistema catalítico

5 El sistema catalítico de polimerización usado en la polimerización en fase gaseosa está preferiblemente en forma de un material en partículas. Preferiblemente, el sistema catalítico está en forma de partículas que tienen un tamaño medio ponderal de partículas de 0,5 a 250 micrómetros, preferiblemente 4 a 150 micrómetros. De forma particularmente preferible, el sistema catalítico de polimerización comprende un portador. Los materiales portadores adecuados son conocidos por el experto en la técnica, pero se explican con más detalle más abajo.

El sistema catalítico de polimerización usado en la polimerización en fase gaseosa comprende preferiblemente un catalizador de Ziegler Natta, un catalizador de un solo sitio o un catalizador de óxido de cromo, más preferiblemente un catalizador de un solo sitio. Los catalizadores de un solo sitio preferidos comprenden un metaloceno.

## 10 Sistema catalítico de un solo sitio

El sistema catalítico que comprende un catalizador de un solo sitio que se puede usar en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente un sistema catalítico que contiene metaloceno. Tales sistemas catalíticos son bien conocidos en la técnica, por ejemplo desde el documento WO98/02246, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

15 El sistema catalítico puede estar soportado o no soportado, pero preferiblemente está soportado. Los sistemas catalíticos soportados se pueden preparar impregnando los precursores de sitio activo en él. Como alternativa, el sistema catalítico se puede sintetizar produciendo las partículas sólidas a partir de componentes de materiales de partida líquidos directamente, sin una etapa de impregnación distinta. Los sistemas catalíticos preferidos que comprenden un catalizador de un solo sitio comprenden un portador.

20 El sistema catalítico que comprende un catalizador de un solo sitio comprende preferiblemente un portador, un activador y al menos un precursor de sitio activo de metal de transición (por ejemplo, un metaloceno). El activador puede ser aluminóxano, borano o borato, pero preferiblemente es aluminóxano. Preferiblemente, el precursor de sitio activo es un metaloceno.

## Morfología del catalizador y portador

25 El sistema catalítico que comprende un catalizador de un solo sitio usado en el procedimiento de la invención está preferiblemente en forma de partículas. Preferiblemente, el sistema catalítico está en forma de partículas que tienen un tamaño medio ponderal de partículas de 1 a 250 micrómetros, preferiblemente 4 a 150 micrómetros. Preferiblemente, el sistema catalítico está en forma de un polvo que fluye libremente.

30 Los materiales portadores adecuados para uso en el sistema catalítico que comprende un catalizador de un solo sitio son bien conocidos en la técnica. El material portador es preferiblemente un material inorgánico, por ejemplo un óxido de silicio y/o de aluminio o  $Mg-Cl_2$ . Preferiblemente, el portador es un óxido de silicio y/o aluminio. Aún más preferiblemente, el portador es sílice.

35 Preferiblemente, las partículas portadoras tienen un tamaño medio de partículas de 1 a 500 micrómetros, preferiblemente 3 a 250 micrómetros, por ejemplo 10 a 150 micrómetros. Las partículas de tamaño apropiado se pueden obtener tamizando para eliminar partículas sobredimensionadas. El tamizado se puede llevar a cabo antes, durante o después de la preparación del sistema catalítico. Preferiblemente, las partículas son esféricas. La superficie específica del portador está preferiblemente en el intervalo de 5 a 1200  $m^2/g$ , más preferiblemente 50 a 600  $m^2/g$ . El volumen de poros del portador está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5  $cm^3/g$ , preferiblemente 0,5-3,5  $cm^3/g$ .

40 Preferiblemente, el portador se deshidrata antes del uso. De forma particularmente preferible, el portador se calienta a 100 hasta 800°C, más preferiblemente 150 a 700°C, por ejemplo a alrededor de 250°C antes del uso. Preferiblemente, la deshidratación se lleva a cabo durante 0,5-12 horas.

Los portadores que son adecuados para la preparación de los sistemas catalíticos aquí descritos están comercialmente disponibles, por ejemplo de Grace y PQ Corporation.

## 45 Activador

50 El aluminóxano está presente preferiblemente en el sistema catalítico como activador. El aluminóxano es preferiblemente oligomérico. Aún más preferiblemente, el aluminóxano es una molécula semejante a una jaula (por ejemplo multicíclica), por ejemplo con una fórmula aproximada  $(Al_{1,4}R_{0,8}O)_n$ , en la que n es 10-60 y R es un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo de  $C_{1-20}$ . En aluminóxanos preferidos, R es un grupo alquilo de  $C_{1-8}$ , por ejemplo metilo. Metilaluminóxano (MAO) es una mezcla de oligómeros con una distribución de pesos moleculares, preferiblemente con un peso molecular medio de 700 a 1500. MAO es un aluminóxano preferido para uso en el sistema catalítico.

El aluminóxano se puede modificar con un compuesto de alquilaluminio o de alcoxialuminio. Los compuestos modificadores especialmente preferidos son aluminio alquilo, en particular aluminio trialquilo tales como trimetil aluminio, trietil aluminio y triisobutil aluminio. Se prefiere particularmente trimetil aluminio.

5 Los aluminóxanos, tales como MAO, que son adecuados para la preparación de los sistemas catalíticos descritos aquí están comercialmente disponibles, por ejemplo de Albemarle y Chemtura.

También es posible generar el activador in situ, por ejemplo mediante hidrólisis lenta de trimetilaluminio dentro de los poros de un portador. Este proceso es bien conocido en la técnica.

10 Como alternativa, se pueden usar activadores basados en boro. Los activadores basados en boro preferidos son aquellos en los que el boro está unido a al menos 3 anillos fenílicos fluorados, como se describe en el documento EP 520.732.

Como alternativa, como portador se puede usar una superficie sólida activante, como se describe en el documento US 7.312.283. Estos son óxidos inorgánicos en partículas, sólidos, de porosidad elevada, que muestran un comportamiento ácido de Bronsted o de ácido de Lewis, y que se han tratado con un componente extractor de electrones, típicamente un anión, y que entonces se han calcinado.

15 Precursor de sitio activo de metal de transición

Generalmente, el metal de los precursores de metal de transición son complejos de 16 electrones, aunque algunas veces pueden comprender un menor número de electrones, por ejemplo complejos de Ti, Zr o Hf.

El precursor de metal de transición de sitio activo es preferiblemente un metaloceno.

20 El metaloceno comprende preferiblemente un metal coordinado con uno o más ligandos que se enlazan mediante enlaces  $\eta$ . El metal es preferiblemente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando que se enlaza mediante enlace  $\eta$  es preferiblemente un ligando  $\eta^5$ -cíclico, es decir, un grupo ciclopentadienílico homo- o heterocíclico opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes.

El metaloceno tiene preferiblemente la fórmula:



25 en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido, un indenilo no sustituido o sustituido o un fluorenilo no sustituido o sustituido (por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido);

30 seleccionándose independientemente el uno o más sustituyentes opcionales a partir de halógeno (por ejemplo Cl, F, Br, I), hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ , alquenilo de  $\text{C}_{2-20}$ , alquinilo de  $\text{C}_{2-20}$ , arilo de  $\text{C}_{6-20}$  o arilalquilo de  $\text{C}_{6-20}$ ), cicloalquilo de  $\text{C}_{3-12}$  que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto anular, heteroarilo de  $\text{C}_{6-20}$ , haloalquilo  $\text{C}_{1-20}$ ,  $-\text{SiR}^n_3$ ,  $-\text{OSiR}^n_3$ ,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_2$  o  $-\text{NR}^n_2$ ,

cada  $\text{R}^n$  es independientemente un H o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ , alquenilo de  $\text{C}_{2-20}$ , alquinilo de  $\text{C}_{2-20}$ , arilo de  $\text{C}_{6-20}$  o arilalquilo de  $\text{C}_{6-20}$ ; o en el caso de  $-\text{NR}^n_2$ , los dos  $\text{R}^n$  pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de 5 ó 6 miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

35 L es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo o heteroátomos pueden ser, por ejemplo, átomos de Si, Ge y/u O, en el que cada uno de los átomos del puente pueden tener independientemente sustituyentes (por ejemplo sustituyentes alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ , tri(alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ )sililo, tri(alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ )siloxi o arilo de  $\text{C}_{6-20}$ ); o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomo o átomos de Si, Ge y/u O, por ejemplo  $-\text{SiR}^n_2$ , en el que cada  $\text{R}^n$  es independientemente alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ , arilo de  $\text{C}_{6-20}$  o un resto de tri(alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ )sililo tal como trimetilsililo;

40 M es un metal de transición del Grupo 3 a 10, preferiblemente del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo titanio, circonio o hafnio, preferiblemente hafnio,

45 cada X es independientemente un ligando sigma tal como halógeno (por ejemplo Cl, F, Br, I), hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_{1-20}$ , alcoxi de  $\text{C}_{1-20}$ , alquenilo de  $\text{C}_{2-20}$ , alquinilo de  $\text{C}_{2-20}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_{3-12}$ , arilo de  $\text{C}_{6-20}$ , ariloxi de  $\text{C}_{6-20}$ , arilalquilo de  $\text{C}_{7-20}$ , arilalquenilo de  $\text{C}_{7-20}$ ,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_3$ ,  $-\text{SiR}^n_3$ ,  $-\text{OSiR}^n_3$ ,  $-\text{NR}^n_2$ , o  $\text{CH}_2\text{-Y}$  en el que Y es arilo de  $\text{C}_{6-20}$ , heteroarilo de  $\text{C}_{6-20}$ , alcoxi de  $\text{C}_{1-20}$ , ariloxi de  $\text{C}_{6-20}$ ,  $-\text{NR}^n_2$ ,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_3$ ,  $-\text{SiR}^n_3$  o  $-\text{OSiR}^n_3$ ; como alternativa, dos ligandos X están en puente para proporcionar un ligando bidentado en el metal, por ejemplo 1,3-pentadieno;

50 cada uno de los restos anulares mencionados anteriormente, solos o como parte de otro resto, como el sustituyente para Cp, X,  $\text{R}^n$  o  $\text{R}^m$ , puede estar adicionalmente sustituido, por ejemplo con alquilo de  $\text{C}_{1-20}$  que puede contener un átomo o átomos de Si y/u O;

m es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2, más preferiblemente 2;

n es 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1;

p es 1, 2 ó 3 (por ejemplo 2 ó 3); y

la suma de m + p es igual a la valencia de M (por ejemplo, cuando M es Zr, Hf o Ti, la suma de m + p debería ser 4).

5 Preferiblemente, Cp es un grupo ciclopentadienilo, especialmente un grupo ciclopentadienilo sustituido. Los sustituyentes preferidos en los grupos Cp, incluyendo ciclopentadienilo, son alquilo de C<sub>1-20</sub>. Preferiblemente, el grupo ciclopentadienilo está sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub> de cadena lineal, por ejemplo n-butilo.

10 Si está presente, L es preferiblemente un puente de metileno, de etileno o de sililo, con lo que el sililo puede estar sustituido como se define anteriormente, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 1; m es 2 y p es 2. Cuando L es un puente silílico, R<sup>n</sup> es preferiblemente distinto de H. Más preferiblemente, sin embargo, n es 0.

15 X es preferiblemente H, halógeno, alquilo de C<sub>1-20</sub> o arilo de C<sub>6-20</sub>. Cuando X son átomos de halógeno, se pueden seleccionar preferiblemente de flúor, cloro, bromo y yodo. Lo más preferible, X es cloro. Cuando X es un grupo alquilo de C<sub>1-20</sub>, es preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>1-8</sub> de cadena lineal o ramificado, por ejemplo un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-hexilo o n-octilo. Cuando X es un grupo arilo de C<sub>6-20</sub>, es preferiblemente fenilo o bencilo. En metalocenos preferidos, X es un halógeno, por ejemplo cloro.

Los compuestos metalocénicos adecuados incluyen:

20 dihaluros de bis(ciclopentadienil)metal, hidridohaluros de bis(ciclopentadienil)metal, monohaluros de bis(ciclopentadienil)metal monoalquilo, bis(ciclopentadienil)metal dialquilo y dihaluros de bis(indenil)metal, en los que el metal es circonio o hafnio, preferiblemente hafnio, los grupos haluro son preferiblemente cloro, y los grupos alquilo son preferiblemente alquilo de C<sub>1-6</sub>.

Los ejemplos representativos de metalocenos incluyen:

25 bis(ciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub>, bis(ciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, bis(ciclopentadienil)ZrMe<sub>2</sub>, bis(ciclopentadienil)HfMe<sub>2</sub>, bis(ciclopentadienil)Zr(H)Cl, bis(ciclopentadienil)Hf(H)Cl, bis(n-butilciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)ZrMe<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)HfMe<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)Zr(H)Cl, bis(n-butilciclopentadienil)Hf(H)Cl, bis(pentametilciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub>, bis(pentametilciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, bis-(1,3-dimetilciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub>, bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)ZrCl<sub>2</sub> y etileno-[bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)ZrCl<sub>2</sub>.

30 Como alternativa, el metaloceno puede ser un catalizador de geometría constreñida (CGC). Estos comprenden un metal de transición, M (preferiblemente Ti) con un ligando eta-ciclopentadienilo y dos grupos X, es decir, es de la fórmula CpMX<sub>2</sub>, en la que X es como se define anteriormente, y el ciclopentadienilo tiene un sustituyente -Si(R<sup>n</sup>)<sub>2</sub>N(R<sup>n</sup>)- en el que R<sup>n</sup> es como se define anteriormente y el átomo N está enlazado a M. Preferiblemente, R<sup>n</sup> es alquilo de C<sub>1-20</sub>. Preferiblemente, el ligando ciclopentadienílico está sustituido con 1 a 4, preferiblemente 4, grupos alquilo de C<sub>1-20</sub>. Los ejemplos de metalocenos de este tipo se describen en el documento US 2003/0022998, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

35 La preparación de metalocenos se puede llevar a cabo según, o análogamente a, los métodos conocidos de la bibliografía, y está dentro de las pericias de un químico de polímeros.

Otros tipos de compuestos precursores de un solo sitio se describen en:

40 G.J.P. Britovsek et al.: The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 38 (1999), p. 428.

H. Makio et al.: FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 344 (2002), p. 477.

Los precursores de sitio activo de tipo Dupont-Brookhart se describen en el documento US5880241.

Preparación del sistema catalítico

45 Para formar los sistemas catalíticos para uso en la presente invención, el portador, por ejemplo sílice, se deshidrata preferiblemente (por ejemplo mediante calentamiento). La preparación adicional del sistema catalítico se lleva a cabo preferiblemente en condiciones anhidras y en ausencia de oxígeno y agua. El portador deshidratado se añade entonces preferiblemente a un medio líquido para formar una suspensión. El medio líquido es preferiblemente un hidrocarburo que comprende 5 a 20 átomos de carbono, por ejemplo pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, tolueno y sus mezclas. También se pueden usar isómeros de cualquiera de los hidrocarburos mencionados anteriormente. El volumen del medio líquido es preferiblemente suficiente para llenar los poros del portador, y más preferiblemente para formar una

suspensión de las partículas del portador. Típicamente, el volumen del medio líquido será 2 a 15 veces el volumen de poros del soporte, según se mide mediante el método de adsorción de nitrógeno (método de BET). Esto ayuda a estar seguro de que se logra una distribución uniforme de metales sobre la superficie y poros del portador.

5 En una vasija distinta, el metaloceno se puede mezclar con aluminóxano en un disolvente. El disolvente puede ser un hidrocarburo que comprende 5 a 20 átomos de carbono, por ejemplo tolueno, xileno, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano o sus mezclas. Preferiblemente, se usa tolueno. Preferiblemente, el metaloceno se añade simplemente a la disolución toluénica en la que está presente el aluminóxano en su forma comercialmente disponible. El volumen del disolvente es preferiblemente casi igual a o menor que el volumen de poros del portador. La mezcla resultante se mezcla entonces con el portador, preferiblemente a una temperatura en el intervalo 0 a 60°C. La impregnación del metaloceno y aluminóxano en el portador se logra preferiblemente usando agitación. La agitación se lleva a cabo preferiblemente durante 15 minutos a 12 horas. Como alternativa, el portador se puede impregnar en primer lugar con aluminóxano, seguido del metaloceno. Sin embargo, se prefiere la impregnación simultánea con aluminóxano y metaloceno.

15 El disolvente y/o medio líquido se eliminan típicamente filtrando y/o decantando y/o mediante evaporación, preferiblemente mediante evaporación solamente. Opcionalmente, las partículas impregnadas se lavan con un disolvente hidrocarbonado para eliminar el metaloceno y/o aluminóxano extraíbles. La eliminación del disolvente del medio líquido a partir de los poros del material portador se logra preferiblemente calentando y/o purgando con un gas inerte. La eliminación del disolvente del medio líquido se lleva a cabo preferiblemente a vacío. Preferiblemente, la temperatura de cualquier etapa de calentamiento está por debajo de 80°C, por ejemplo el calentamiento se puede llevar a cabo a 40-70°C. Típicamente, el calentamiento se puede llevar a cabo durante 2 a 24 horas. Como alternativa, las partículas del sistema catalítico pueden permanecer en forma de suspensión y se pueden usar como tales cuando se alimentan al reactor de polimerización; sin embargo, esto no es preferido.

25 La carga de metaloceno y aluminóxano en el portador es tal que la cantidad de aluminóxano (seco) en el portador oscila de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 15 a 50% en peso, todavía más preferiblemente de 20 a 40% en peso, basado en el peso total de catalizador seco. La cantidad de metal de transición en el portador es preferiblemente 0,005-0,2 mmoles/g de catalizador seco, aún más preferiblemente 0,01-0,1 mmoles/g de catalizador seco.

La relación molar de Al:metal de transición en el sistema catalítico (seco) puede oscilar de 25 a 10.000, habitualmente en el intervalo de 50 a 980, pero preferiblemente de 70 a 500, y lo más preferible de 100 a 350.

30 El sistema catalítico en partículas también se puede obtener usando un activador de boro en lugar de activador de aluminóxano, por ejemplo como se describe en el documento US 6.787.608. En este ejemplo 1, un portador inorgánico se deshidrata, después se modifica la superficie mediante impregnación con alquilaluminio, se lava para eliminar el exceso de alquilaluminio, y se seca. Subsiguientemente, el portador se impregna con una disolución casi equimolar de activador de boro y trialquilaluminio, después se mezcla con un precursor metalocénico, especialmente un metaloceno CGC, después se filtra, se lava y se seca.

También el documento US 6.350.829 describe el uso de activador de boro, pero usando principalmente complejos bismetalocénicos como precursores de sitio activo. El portador tratado con alquil metal seco se coimpregna con una mezcla del metaloceno y el activador de boro (sin alquil metal adicional), y después se eliminan los volátiles.

40 El material soporte también se puede mezclar con la disolución metalocénica justo antes de la polimerización. El documento US 7.312.283 describe tal procedimiento. Un material en partículas de óxido de metal poroso se impregna con sulfato de amonio disuelto en agua, y después se calcina en aire seco, se mantiene bajo nitrógeno, después se mezcla con un líquido hidrocarbonado. Separadamente, se prepara una disolución mezclando metaloceno con 1-alqueno, y después mezclando en alquil metal. La polimerización se realizó en un reactor en suspensión continuo, en el que se alimentaron continuamente tanto el óxido metálico en partículas sulfatado como la disolución metalocénica, de tal manera que las dos corrientes de alimentación se mezclaron inmediatamente antes de entrar en el reactor. De este modo, el óxido metálico tratado funciona tanto como activador así como también como soporte catalítico.

En los documentos EP 279 863, WO 93/23439, EP 793 678, WO 96/00245, WO 97/29134 se dan métodos alternativos para soportar catalizadores de un solo sitio vía un portador preformado y aluminóxano.

50 En los documentos WO 91/09882 y WO 97/31038 se dan métodos alternativos para soportar catalizadores de un solo sitio vía portadores preformados y activadores de boro.

En los documentos EP 810.344 y EP 792.297 se dan métodos para obtener sistemas catalíticos en partículas sin emplear portadores preformados.

Sistema catalítico de Ziegler Natta

55 El sistema catalítico de Ziegler Natta comprende preferiblemente un componente de metal de transición y un activador. Preferiblemente, el componente de metal de transición, cuando se añade a la reacción de polimerización,

está contenido en partículas sólidas. Todavía más preferiblemente, al menos algo de activador (a veces denominado cocatalizador) se añade a la polimerización como un líquido o disolución.

#### Partículas del sistema catalítico

##### Componente de metal de transición

5 El sitio activo del sistema catalítico es un metal de transición. Se prefieren metales de transición del Grupo 4 ó 5, particularmente metales del Grupo 4, y especialmente Ti. En catalizadores de Ziegler Natta particularmente preferidos, sólo están presentes metales de transición del Grupo 4 (por ejemplo Ti).

10 Durante la preparación del sistema catalítico, se prefiere usar metales de transición en forma de compuestos alcoxídicos o de haluro, especialmente cloruros. Particularmente de forma preferible, Ti, en la etapa de su introducción en el procedimiento de preparación del sistema catalítico, se proporciona como  $TiCl_4$ .

El contenido de metal de transición en el catalizador sólido final, basado en el peso de componente catalítico seco, sólido, es preferiblemente 0,1-5 mmoles/g.

Preferiblemente, las partículas de catalizador sólido final también comprenden un metal del grupo 2, preferiblemente un compuesto de magnesio, aún más preferiblemente un compuesto de Mg-Cl, por ejemplo  $MgCl_2$ .

15 El compuesto de magnesio se puede introducir en la preparación del catalizador como el Mg-Cl (por ejemplo el propio compuesto de  $MgCl_2$ ), pero se prefiere obtenerlo in situ en el procedimiento de preparación del catalizador para asegurar un grado elevado de dispersión, contacto con el metal de transición, y porosidad. El experto está al tanto de cómo llevar a cabo tal reacción in situ.

20 El contenido de Mg en el catalizador sólido final, basado en el peso de componente de catalizador seco, sólido, es preferiblemente 1-25% en peso.

##### Material de construcción de partículas

25 El material de construcción de partículas presente en el sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta puede ser un soporte de óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, titanía, sílice-alúmina y sílice-titanía, o puede ser compuestos de Mg o Ca tales como cloruros, oxiclорuros, alquilos o alcóxidos, o sales metálicas con aniones orgánicos. Preferiblemente, sin embargo, el material es sílice o  $MgCl_2$  con otros componentes opcionales.

30 El material de construcción de partículas comprende preferiblemente 30-90% en peso del catalizador sólido, seco, final. Si el material de construcción de partículas comprende compuestos de Mg-Cl, entonces típicamente el material de construcción también funcionará como el compuesto de magnesio descrito aquí anteriormente. Si el material de construcción de partículas es un óxido metálico, las partículas del óxido metálico definen típicamente la morfología exterior del sistema catalítico final, y los otros componentes del sistema catalítico se sintetizarán dentro de sus poros.

Los portadores preformados que son adecuados para la preparación de sistemas catalíticos de Ziegler Natta están comercialmente disponibles, por ejemplo de Grace y PQ Corporation. Los portadores preformados preferidos son aquellos descritos anteriormente en la sección 4.4.1.1 titulada "Morfología del catalizador y portador".

##### 35 Activador y componentes adicionales

40 El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. Algunas veces se denomina cocatalizador. Los activadores útiles son, entre otros, alquil aluminios y compuestos alcoxídicos de aluminio. Los activadores especialmente preferidos son alquil aluminios, en particular trialquil aluminios (por ejemplo, trimetil aluminio, trietil aluminio y triisobutil aluminio). El activador se usa preferiblemente en exceso con respecto al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa como activador un alquil aluminio, la relación molar del aluminio en el activador al metal de transición en el componente de metal de transición es de 1 a 500 mol/mol, preferiblemente 2 a 100 mol/mol, por ejemplo 5 a 50 mol/mol. El activador no es típicamente parte del catalizador en partículas sólido, sino que se añade al reactor de polimerización como un líquido.

45 El sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta puede comprender adicionalmente coactivadores y/o modificadores. De este modo, por ejemplo, se pueden usar dos o más compuestos de alquil aluminio como se describen anteriormente, y/o los componentes del sistema catalítico se pueden combinar con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio, etc., para modificar la actividad y/o selectividad del sistema catalítico como se conoce en la técnica.

##### Preparación del sistema catalítico

50 El sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta se puede preparar mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo como se describe en los documentos US 5.332.793, US 6.18.7866, US 5.290.745, US 3.901.863, US 4.294.2200, US 4.617.360, WO 91/18934.

Las partículas del sistema catalítico sólido se pueden lavar opcionalmente antes del uso, para eliminar metal de transición no enlazado. En la partícula del sistema catalítico final añadida a la polimerización, sólo cantidades muy pequeñas de metal de transición deberían ser extraíbles en alcanos a 80°C.

5 El tamaño medio de partículas de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo de 1 a 250  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 4 a 100  $\mu\text{m}$ , todavía más preferiblemente 6 a 30  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 10 a 25  $\mu\text{m}$ . Las partículas son preferiblemente esféricas.

La superficie específica de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo de 1-500  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente 2-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . El volumen de poros de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo de 0,1-5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente 0,2-1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

10 Sistemas catalíticos de óxido de cromo

Los procedimientos para obtener sistemas catalíticos de óxido de cromo son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores de óxido de cromo, también denominados catalizadores de Phillips, se obtienen típicamente calcinando un polvo poroso de sílice, sílice-alúmina o fosfato de aluminio junto con un compuesto de Cr que no es térmicamente estable, en un caudal de gas seco que contiene oxígeno a una temperatura de 500-900°C. El contenido de Cr es preferiblemente 0,1-2% en peso. Se usan preferiblemente sin cocatalizadores o activadores, pero algunas veces se añaden al reactor de polimerización cantidades pequeñas de alquilo de Al o de B. El peso molecular del polímero a producir puede estar influido enormemente por la temperatura escogida para la calcinación. Generalmente, cuanto mayor sea la temperatura de calcinación usada, menor es el peso molecular del polímero resultante.

20 El peso molecular del polímero también depende de las condiciones de polimerización: cuanto mayor es la temperatura de polimerización, menor es el peso molecular. Cuanto mayor es la productividad (kg de polímero/g de catalizador), mayor es el peso molecular. Cuanto mayor es la densidad del polímero (menos comonomero), mayor es el peso molecular. (M. P. McDaniel: Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization, Adv. Catal., 33 (1985), 48.

25 Aún más, existe una limitación sobre cómo se puede hacer el peso molecular bajo (cuán alto es MFR2) mediante un procedimiento de polimerización comercial en forma de partículas (suspensión o en fase gaseosa). Esta limitación significa que sólo una fracción del mercado de aplicación del polímero moldeado por inyección se puede suministrar mediante catalizador de óxido de cromo. También, los grados de polímeros bimodales no son producidos por cromo debido a la incapacidad del catalizador para producir una fracción baja de peso molecular.

30 Sistemas catalíticos de múltiples sitios

Los sistemas catalíticos de múltiples sitios se pueden usar en la polimerización gaseosa de la presente invención.

35 Los sistemas catalíticos de múltiples sitios para uso en la polimerización pueden ser híbridos de dos (o más) familias catalíticas diferentes. Por ejemplo, se pueden usar juntos sitios catalíticos de Ziegler Natta y de un solo sitio, por ejemplo impregnando precursor de sitio metalocénico y activador para el metaloceno en los poros de un catalizador de Ziegler Natta en partículas. Como alternativa, el óxido de cromo se puede usar junto con un metaloceno, por ejemplo impregnando, en condiciones inertes, un precursor de sitio metalocénico y activador para el metaloceno en los poros de un catalizador de óxido de cromo en partículas, térmicamente activado. También se pueden usar catalizadores de Ziegler Natta y de óxido de cromo, por ejemplo como un sistema en el que el componente sólido de cada uno de estos catalizadores se alimenta como partículas separadas al reactor de polimerización, y se usa una cantidad relativamente pequeña del cocatalizador necesario para el componente de Ziegler Natta. Como alternativa, se pueden preparar sistemas catalíticos de múltiples sitios que comprenden dos sitios de ZN diferentes, por ejemplo sitios activos tanto de Hf como Ti.

45 Los catalizadores de un solo sitio son particularmente útiles en la preparación de sistemas catalíticos de múltiples sitios. Un sistema catalítico de múltiples sitios preferido es aquel que comprende dos metalocenos, por ejemplo aquel que tiene tendencia a obtener polímero de mayor peso molecular y aquel que tiene tendencia a obtener polímero de menor peso molecular, o aquel que tiene tendencia a incorporar comonomero y aquel que tiene una menor tendencia a hacerlo. Los dos metalocenos pueden ser, por ejemplo, metalocenos isoméricos en casi la misma relación según se obtiene en su síntesis. Preferiblemente, sin embargo, el sistema catalítico de múltiples sitios comprende un sitio activo que obtiene un componente polimérico tanto de menor peso molecular como de menor incorporación de comonomero que otro sitio. Se prefieren particularmente los sistemas catalíticos de sitio dual (sistemas catalíticos de múltiples sitios con dos sitios) que contienen tales sitios.

50 Como alternativa, los catalizadores de óxido de cromo se pueden comportar, en algunos casos, como sistemas catalíticos de sitio dual, por ejemplo si están soportados sobre fosfato de aluminio (con un exceso de Al frente a P). Se cree que esto es debido al efecto del soporte, que influye sobre las propiedades del sitio activo.

55 Actividad/productividad catalítica elevada

Una característica importante del procedimiento de la presente invención es que la polimerización en fase gaseosa descrita anteriormente tiene un coeficiente de actividad elevado en la copolimerización de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 y otro alqueno de  $C_{2-8}$  a una temperatura de polimerización de alrededor de  $80^{\circ}C$ . Preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 100 g de polialqueno/(g de cat sólido, h, bar), aún más preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 200 g de polialqueno/(g de cat sólido, h, bar), por ejemplo al menos 250 g de polialqueno/(g de cat sólido, h, bar). No hay ningún límite superior para el coeficiente de actividad, por ejemplo puede ser tan alto como 10000 g de polialqueno/(g de cat sólido, h, bar).

Basándose en el sistema catalítico total, por ejemplo incluyendo adyuvantes líquidos tales como activador añadidos en forma líquida, por ejemplo trietil aluminio, preferiblemente el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 25 g de polialqueno/(g de sistema cat. total, h, bar), aún más preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 40 g de polialqueno/(g de sistema cat. total, h, bar), por ejemplo al menos 60 g de polialqueno/(g de sistema cat. total, h, bar). No hay ningún límite superior en el coeficiente de actividad, por ejemplo puede ser tan alto como 500 g de polialqueno/(g de sistema cat. total, h, bar).

Si se usa un sistema catalítico que comprende un catalizador de un solo sitio, su coeficiente de actividad es preferiblemente al menos 5000 g de polialqueno/(mmoles de metal de transición, h, bar), aún más preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 8000 g de polialqueno/(mmoles de metal de transición, h, bar), por ejemplo al menos 12000 g de polialqueno/(mmoles de metal de transición, h, bar).

El coeficiente de actividad elevado, y por lo tanto la productividad catalítica del procedimiento de la presente invención tiene muchas ventajas. Por ejemplo, disminuye el coste de producción del polímero, y minimiza cualesquiera riesgos de seguridad asociados con la manipulación de materiales catalíticos, ya que se necesitan menos. Adicionalmente, la capacidad para usar una menor cantidad de sistema catalítico por kg de polímero final permite en algunos casos que las plantas de producción incrementen su resultado de producción sin tener que incrementar su tamaño de reactor o los sistemas de alimentación de material del sistema catalítico.

El elevado coeficiente de actividad basado en el sistema catalítico total también significa que los restos del sistema catalítico se pueden dejar en el polímero sin eliminarlos, puesto que no provocarán problema en el uso posterior del polímero si el polímero se pretrata apropiadamente, por ejemplo varios de los polímeros de la invención se convirtieron en películas, que es una aplicación más bien crítica, sin observar efectos negativos de los restos del sistema catalítico, ni en el procesamiento ni en la propia película.

Procedimiento de polimerización y procedimiento aguas abajo

Procedimiento de polimerización

Procedimientos comerciales

La polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de fase gaseosa convencional, tal como un lecho fluidizado mediante alimentación gaseosa, o en un lecho mecánicamente agitado, o en un procedimiento de lecho circulante. Los procedimientos de polialquenos en fase gaseosa adecuados para polietileno son, por ejemplo, el procedimiento de un solo reactor fluidizado con alimentación gaseosa Unipol PE y el procedimiento de reacción en etapas fluidizado con alimentación gaseosa Unipol PE II por Univation, el procedimiento de reacción en etapas fluidizado alimentado con gas Evolve por Mitsui, el procedimiento de un solo reactor fluidizado alimentado con gas Innovene por Ineos, procedimiento de un solo reactor fluidizado alimentado con gas Lupotech G y procedimiento de reacción en etapas fluidizado con alimentación gaseosa Spherilene por LyondellBasell, y la última parte del procedimiento de reacción por etapas Borstar PE por Borealis. Los procedimientos de polialquenos en fase gaseosa adecuados para polipropileno son, por ejemplo, Innovene PP por Ineos, Dow/Unipol PP por Dow, lecho circulante Spherizone por LyondellBasell, procedimiento de reactor mecánicamente agitado Chisso/JPP por Japan Polypropylene, fase gaseosa Novolen por Lummus, y la última parte de polimerización del procedimiento de Spheripol por Lyondell-Basell.

Parámetros y operación del reactor de fase gaseosa

La elevada actividad de los sistemas catalíticos de polimerización con comonomero de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 permite que se lleve a cabo la polimerización en fase gaseosa de forma eficaz. Preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 1000 g de polímero por g de sistema catalítico sólido. Todavía más preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 1800 g de polímero/g de sistema catalítico, por ejemplo al menos 2000 g de polímero/g de sistema catalítico sólido. El límite superior no es crítico, pero puede estar en el orden de 100000 g de polímero/g de sistema catalítico sólido. Preferiblemente, la productividad del sistema catalítico total es al menos 250 g de polímero por g de sistema catalítico total. Aún más preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 400 g de polímero/g de sistema catalítico total, por ejemplo al menos 1000 g de polímero/g de sistema catalítico. El límite superior no es crítico, pero puede estar en el orden de 20000 g de polímero/g de catalizador sólido.

Ventajosamente, el procedimiento transcurre típicamente sin ensuciamiento del reactor.

Las condiciones para llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa están bien establecidas en la técnica. La temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de 30 a 120°C, por ejemplo 50 a 100°C. La presión manométrica total está preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bares, por ejemplo 10 a 40 bares. La presión parcial de monómero total está preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 bares, por ejemplo 3 a 10 bares. El tiempo de permanencia en cada reactor de fase gaseosa está preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 7 horas, más preferiblemente 0,5 a 4 horas, aún más preferiblemente 0,7 a 3 horas, por ejemplo 0,9 a 2 horas.

El hidrógeno también se alimenta preferiblemente al reactor para funcionar como un regulador del peso molecular. En el caso de catalizadores de un solo sitio, y especialmente para catalizadores con metallocenos del Grupo 4 con al menos un grupo ciclopentadienilo, la relación molar entre la alimentación de hidrógeno y la alimentación de alqueno de C<sub>2-8</sub> en el sistema del reactor es preferiblemente 1:10000-1:2000. En el caso de catalizadores de ZN, la relación molar de H<sub>2</sub>/alqueno de C<sub>2-8</sub> en la fase gaseosa del reactor de polimerización es preferiblemente 1:5000-1,0.

La concentración en el gas en el reactor del monómero principal, el alqueno de C<sub>2-8</sub>, es preferiblemente 10-70% en moles, preferiblemente 20-50% en moles, mientras que la concentración de comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 es preferiblemente 1-70% en moles, más preferiblemente 5-50% en moles.

Preferiblemente, el nitrógeno también se alimenta al reactor. Funciona como un gas de barrido.

Preferiblemente, también se alimenta al reactor un hidrocarburo saturado de C<sub>3-8</sub>. De forma particularmente preferida, se alimenta un alcano de C<sub>3-6</sub> (por ejemplo propano, n-butano) al reactor. Sirve para incrementar la eficiencia de transferencia de calor, eliminando de ese modo calor de una forma más eficiente desde el interior del reactor.

Preferiblemente, la reacción de polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo como un proceso continuo o semicontinuo. De este modo, los monómeros, hidrógeno y otros gases opcionales se alimentan preferiblemente de forma continua o semicontinua al reactor. Preferiblemente, el sistema catalítico también se alimenta de forma continua o semicontinua al reactor. Aún más preferiblemente, el polímero se retira de forma continua o semicontinua del reactor. Por de forma semicontinua se quiere decir que la adición y/o retirada está controlada, de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de permanencia del polímero en el reactor, por ejemplo entre 20 segundos y 2 minutos, durante al menos 75% (por ejemplo 100%) de la duración de la polimerización.

De este modo, en un procedimiento preferido de la presente invención, los componentes catalíticos o el sistema catalítico se inyecta preferiblemente al reactor a una velocidad igual a su velocidad de eliminación desde el reactor. Una ventaja de la invención aquí descrita es, sin embargo, que debido a que se puede usar menos sistema catalítico por kg de polímero producido, se elimina menos sistema catalítico del reactor junto con el polímero. Los interpolímeros obtenidos directamente del reactor o reactores de polimerización comprenden por lo tanto menos impurezas que derivan del sistema catalítico.

Cuando se usa en una polimerización en fase gaseosa de un comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3, el sistema catalítico de polimerización aquí descrito, particularmente el sistema catalítico de un solo sitio, da una actividad muy elevada, permitiendo una productividad elevada (g de polímero/g de sistema catalítico). Consiguientemente, se necesitan en el reactor concentraciones relativamente bajas de sistema catalítico. Preferiblemente, la concentración del sistema catalítico total en la polimerización en fase gaseosa es menor que 3 kg/tonelada de polímero, aún más preferiblemente menor que 1,0 kg/tonelada de polímero, por ejemplo menor que 0,8 kg/tonelada de polímero. Preferiblemente, la concentración del sistema catalítico es al menos 0,01 kg/tonelada de polímero.

La polimerización en fase gaseosa descrita anteriormente se puede combinar con una o más polimerizaciones adicionales, es decir, en un procedimiento de múltiples etapas. De este modo, por ejemplo, se pueden llevar a cabo dos polimerizaciones en fase gaseosa en secuencia (por ejemplo UNIPOL II, Evolve, Spherilene, procedimientos Novolen, opción de procedimiento de Spheripol), o una polimerización gaseosa puede ir precedida por una polimerización en fase de suspensión (por ejemplo en los procedimientos Borstar o Spheripol). Como alternativa, una polimerización en fase gaseosa puede ir seguida de una polimerización en fase de suspensión.

Cuando se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas, los reactores pueden estar en paralelo o en serie, pero se prefiere la disposición en serie. Si los componentes poliméricos se producen en una disposición en paralelo, los polvos se mezclan preferiblemente y extruyen para homogeneización.

Cuando un polímero se produce en un procedimiento de múltiples etapas secuencial, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, los componentes poliméricos producidos en los diferentes reactores tendrán cada uno su propia distribución de pesos moleculares y su propio peso molecular medio ponderal. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico resultante total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos distintos. El producto de una polimerización de múltiples etapas es habitualmente un polialqueno multimodal.

Si adicionalmente se emplea una polimerización en fase de suspensión, entonces las condiciones son preferiblemente como siguen:

- la temperatura está en el intervalo de 30-120°C, preferiblemente 50-100°C
- la presión de la reacción está en el intervalo de 1-100 bares, preferiblemente 10-70 bares
- 5 - el tiempo de permanencia es típicamente 0,5 a 6 horas, por ejemplo 1 a 4 horas
- el diluyente usado es preferiblemente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100°C, por ejemplo n-hexano, isobutano, propano
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en la técnica.

10 El monómero (por ejemplo etileno) y opcionalmente un comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 se alimenta al reactor de la suspensión. Como alternativa, se puede añadir otro comonómero junto con el comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3. Como alternativa, puede no añadirse ningún comonómero. Cuando no se añade ningún comonómero en la polimerización en fase de suspensión, el componente polimérico de la polimerización en fase de suspensión es un homopolímero alquénico.

15 La polimerización se puede realizar de una manera conocida en la técnica, tal como en un reactor de tanque o bucle convencional.

Los procedimientos en etapas para polietileno producen preferiblemente una combinación de un componente principal A de menor peso molecular y menor contenido de comonómero (especialmente preferido es cero cuando se producen productos finales de densidad mayor que 940 g/dm<sup>3</sup>), y un componente principal B de mayor peso molecular y mayor contenido de comonómero. El componente A se obtiene preferiblemente en un reactor A', en el que el nivel de hidrógeno es mayor y el nivel de comonómero menor que en el reactor B' cuando se obtiene el componente B. Si el reactor A' precede al B', se prefiere que el hidrógeno sea separado del caudal de polímero desde A' hasta B'. Si el reactor B' precede a A', entonces preferiblemente no se añade comonómero extra al reactor B', y se prefiere eliminar una parte significativa del comonómero no convertido desde el caudal polimérico de B' a A'. También se prefiere que el alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 se use en el reactor en el que se produce el polímero con la incorporación más elevada de comonómero, y se prefiere especialmente en todos los reactores del procedimiento en los que se use comonómero.

30 Cuando se utiliza una polimerización de dos etapas, el componente polimérico de menor peso molecular se produce preferiblemente en un reactor de suspensión como se describe anteriormente, y el componente de mayor peso molecular se produce en un reactor de fase gaseosa. El componente de mayor peso molecular se produce típicamente usando una alimentación más baja de hidrógeno/monómero. Los reactores están preferiblemente conectados en serie. Preferiblemente, se usa el mismo sistema catalítico en ambos reactores. El componente de menor peso molecular puede ser un interpolímero (por ejemplo copolímero) u homopolímero.

35 Se puede emplear una prepolimerización como es bien conocido en la técnica. En una prepolimerización típica, se produce menos de alrededor de 5% en peso del polímero total. Una prepolimerización no cuenta como etapa con respecto a la consideración de si un procedimiento es un procedimiento de una sola etapa o de múltiples etapas.

Preferiblemente, sin embargo, el procedimiento de la presente invención es una polimerización de una sola etapa en un reactor en fase gaseosa.

Los polímeros multimodales se pueden preparar como alternativa usando dos o más catalizadores de un solo sitio diferentes en un solo reactor.

40 Como alternativa, los sistemas catalíticos de múltiples sitios, como se describen anteriormente, se pueden usar para preparar polímeros multimodales. En este caso, a fin de lograr las propiedades poliméricas óptimas, especialmente en un sistema de un solo reactor, es preferible que el sistema catalítico de múltiples sitios tenga una relación tan alta como sea posible entre la incorporación de comonómero en el sitio I y en otro sitio II. Se ha encontrado sorprendentemente que el comonómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 como se describe aquí anteriormente, para numerosas combinaciones de sitios activos, da una mayor relación en comparación con la reacción correspondiente usando comonómeros convencionales como 1-buteno y 1-hexeno. Por lo tanto, la utilización de un alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 con un sistema catalítico de múltiples sitios es especialmente favorable.

45 Por lo tanto, el polímero multimodal se puede obtener en un único reactor o en un sistema de dos o más reactores, por ejemplo en un procedimiento de reactores en etapas. Preferiblemente, sin embargo, se usa un procedimiento de un solo reactor (excepto reactores de prepolimerización opcionales que obtienen menos del 7% del polímero total). Preferiblemente, se usa un sistema catalítico de múltiples sitios que comprende dos o más (por ejemplo dos) precursores de sitio activo metalocénicos.

Una posibilidad adicional es amasar diferentes interpolímeros como se describen aquí anteriormente, por ejemplo antes de la peletización. Sin embargo, el amasado es menos preferible para la producción de un polímero

multimodal, por ejemplo mediante polimerización de múltiples etapas o mediante el uso de dos o más catalizadores de un solo sitio diferentes en un único reactor.

#### Polímeros multimodales y unimodales

5 Los interpolímeros multimodales como se describen aquí anteriormente, y especialmente aquellos en los que el componente polimérico A de mayor peso molecular tiene un contenido de comonomero mayor que el componente B de menor peso molecular, puede en algunos casos poseer ciertas ventajas con respecto a los interpolímeros unimodales.

10 En comparación con el interpolímero unimodal, a la misma densidad y a la misma facilidad elevada de extrusión con respecto a los procedimientos de tornillo y matriz de extrusora, se puede preparar un interpolímero multimodal que comprende, por ejemplo, etileno y un alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 que tiene una mayor resistencia a la formación de grietas por esfuerzo, mayor resistencia al fallo por tensión circular de grieta frágil y/o mayor resistencia al crecimiento de grietas lentas. Tales interpolímeros son particularmente útiles para aplicaciones de moldeo y de tuberías, en las que dan una resistencia mejorada a la propagación de grietas por esfuerzo y de grietas lentas, así como en aplicaciones de películas, en las que permiten una resistencia mejorada a impactos y a menudo una resistencia mejorada al desgarro.

15 Adicionalmente, los interpolímeros multimodales como se describen aquí anteriormente también tienen mayor resistencia en fundido, equivalente a resistencia al combado, que es una ventaja en la extrusión de grandes tuberías y en el moldeo por soplado de artículos, especialmente de trozos grandes.

20 Los interpolímeros multimodales como se describen aquí anteriormente también pueden mostrar propiedades sellantes mejoradas (por ejemplo, menor temperatura mínima de sellado, anchura del intervalo de la temperatura de sellado) en comparación con un polímero unimodal de la misma densidad y facilidad de extrusión. Esto es particularmente útil en la fabricación de películas.

25 Por otro lado, los interpolímeros unimodales como se describen aquí anteriormente tienen a menudo una menor viscosidad a un esfuerzo de cizallamiento muy bajo en comparación con los interpolímeros multimodales. Esto es útil, por ejemplo, en procedimientos de rotomoldeo, en los que se puede lograr una mejor resistencia mecánica del producto con el mismo tiempo de ciclo. Además, tales interpolímeros pueden poseer un grado bajo de alabeo, haciéndolos ventajosos para el moldeo por inyección.

#### Alqueno de $C_{4-10}$ sustituido en 3 en la eliminación de calor

30 Como se mencionó anteriormente, la reacción de polimerización en fase gaseosa comprende preferiblemente un hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , tal como un alqueno de  $C_{3-6}$ . La función del hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  es incrementar la eficacia de eliminación de calor en el reactor de fase gaseosa. El enfriamiento de las partículas se logra haciendo circular el hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  en el reactor a través de la zona de polimerización, en la que recoge calor de las partículas, hasta una superficie de enfriamiento, donde se enfría, y entonces se recicla. Este proceso es importante, puesto que si cualquier partícula se sobrecalienta suficientemente, se fundirá y se pegará junto con otra partícula o con la pared del reactor, es decir, se aglomerará. Los hidrocarburos de  $C_3-C_6$  tienen una mayor capacidad calorífica específica que el nitrógeno, y se ha encontrado que funcionan de forma más eficaz para la eliminación de calor que por ejemplo el nitrógeno.

35 De este modo, en una polimerización en fase gaseosa típica, además de los monómeros, habitualmente se añade una concentración sustancial de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alqueno de  $C_{3-6}$ . Por ejemplo, la concentración de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  en el reactor puede ser del orden de 5-60% en moles.

40 Sin embargo, ahora se ha encontrado que los alquenos de  $C_{4-10}$  sustituidos en 3, tales como 3-metil-but-1-eno, pueden actuar como un medio *in situ* eficaz para eliminar el calor. Es posible, y en muchos casos es preferible, utilizar una presión parcial relativamente elevada de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 en la polimerización en fase gaseosa, y se ha encontrado que sirve como un medio para eliminar calor del reactor. Esto es una ventaja adicional del uso de un comonomero de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 en lugar de por ejemplo un 1-buteno o 1-hexeno lineal. De esta manera, el enfriamiento se puede mejorar, y se puede reducir la cantidad de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alqueno de  $C_3-C_6$ . La ventaja de eliminar la adición de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alqueno de  $C_{3-6}$ , es que este alcano se debe de adquirir, purificar, añadir, controlar, eliminar del reactor y del polímero, y se debe de separar de la mezcla gaseosa, especialmente en cantidades.

45 Una ventaja de la polimerización en fase gaseosa descrita anteriormente es por lo tanto que se puede llevar a cabo sin hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  adicional, o con menos hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  adicional. En polimerizaciones en fase gaseosa preferidas, la concentración de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alcano de  $C_{3-6}$ , es por lo tanto menor que 20% en moles, más preferiblemente menor que 10% en moles, todavía más preferiblemente menor que 5% en moles. En algunos casos, sustancialmente no hay ningún hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alqueno de  $C_{3-6}$ .

En una polimerización en fase gaseosa preferida adicional, la relación molar de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$ , por ejemplo alcano de  $C_{3-6}$ , a alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es menor que 2:1, preferiblemente menor que 1:1, más preferiblemente menor que 1:2, por ejemplo menor que 1:9.

5 La presión parcial de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 presente en el reactor de fase gaseosa es preferiblemente al menos 10% de la presión total, más preferiblemente al menos 20% de la presión total, por ejemplo al menos 40% de la presión total.

Por ejemplo, una polimerización en fase gaseosa se puede llevar a cabo en las siguientes condiciones:

- una concentración de alcano de  $C_{3-6}$  de 0,01-5% en moles
- una concentración de nitrógeno, 10-40% en moles,
- 10 - una concentración de etileno de 10-50% en moles,
- una presión parcial de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 (habitualmente 3-metil-but-1-eno) de más de 20% de la presión total en el reactor, y
- una concentración de hidrógeno de, por ejemplo, 1-5% en moles para catalizadores de ZN o de óxido de cromo, y 5 a 1000 ppm en moles para catalizadores de un solo sitio.

15 Así, visto desde un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para llevar a cabo una polimerización en fase gaseosa que comprende polimerizar un alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 y opcionalmente otro alqueno de  $C_{2-8}$  usando un sistema catalítico de polimerización, en el que dicha polimerización se lleva a cabo a una concentración de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  (por ejemplo alcano de  $C_{3-6}$ ) menor que 5% en moles.

20 Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburo saturado de  $C_{3-8}$  (por ejemplo alcano de  $C_{3-6}$ ) en el sistema del reactor de fase gaseosa (sistema de reactor + recirculación) es menor que 100 kg/tonelada de polietileno, preferiblemente menor que 30 kg/tonelada de polietileno, más preferiblemente menor que 10 kg/tonelada de polietileno.

Modo condensado/supercondensado, opcionalmente con comonomero como condensable

25 Se ha encontrado que la mayor actividad catalítica explicada anteriormente que se logra usando el comonomero de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es muy significativa a tiempos de permanencia relativamente cortos (por ejemplo en la primera hora). Por supuesto, es a tiempos de permanencia cortos cuando la necesidad de actividad catalítica elevada es muy grande, puesto que entonces es cuando se incorpora en el polímero la cantidad más grande de sistema catalítico o resto de catalizador.

30 Sin embargo, los reactores de fase gaseosa, especialmente cuando se alimentan con sistemas catalíticos no polimerizados, algunas veces encuentran dificultades operacionales si se hacen funcionar de manera convencional con tiempos de permanencia cortos, debido al sobrecalentamiento local por control insuficiente sobre el enfriamiento local. Por lo tanto, los tiempos de permanencia cortos en reactores de polimerización en fase gaseosa se logran usando lo que se denomina un modo de operación condensado o supercondensado. Por lo tanto, una polimerización en fase gaseosa preferida de la invención se lleva a cabo en modo condensado o supercondensado. Este es un modo operacional en el que se alimenta de forma continua líquido vaporizable al reactor de polimerización de lecho fluidizado (documentos US 453.399, US 4.588.790, US 5.352.749, US 5.405.922), a fin de incrementar la eficiencia del enfriamiento y el control del enfriamiento. El modo supercondensado se refiere habitualmente a una situación de alimentación de fluido de más de alrededor de 20% en peso de líquido de la alimentación de fluido total. El modo condensado se puede usar mediante condensación parcial del comonomero solamente, pero la cantidad de condensables y el punto de rocío del gas de recirculación se ajustan a menudo mediante alcanos añadidos, tales como  $C_3-C_6$ , especialmente  $C_5$ , al sistema del reactor, de manera que el alcano en o desde el gas de recirculación también se condensará parcialmente. De este modo, la combinación de polimerización en fase gaseosa continua con alimentación de líquido vaporizable continua al lecho del reactor es favorable y especialmente preferida.

45 Se ha encontrado que los alquenos de  $C_{4-6}$  sustituidos en 3, y en particular aquellos con 5-7 átomos de carbono en total (por ejemplo 3-metil-1-buteno y 3-metil-1-penteno, especialmente 3-metil-1-buteno) son líquidos vaporizables ideales para la operación en modo condensado. En comparación a los comonomeros lineales estándar, los alquenos de  $C_{4-6}$  sustituidos en 3 se pueden usar en una concentración mucho mayor en el reactor sin afectar a la naturaleza del interpolímero obtenido, que permite un grado mucho mayor de condensación del gas de recirculación. Es posible llevar a cabo la operación en modo condensado sin esencialmente alcanos de  $C_{3-6}$  saturados añadidos.

50 De este modo, visto desde un aspecto todavía adicional, la invención proporciona el uso de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 en una polimerización en fase gaseosa, en la que dicho alqueno constituye más del 5% en peso de un líquido vaporizable que se alimenta de forma continua al reactor de polimerización en fase gaseosa.

Cuando se funciona en modo condensado, la concentración de gas de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 en el gas en el reactor es preferiblemente más de 10% en moles, más preferiblemente más de 20% en moles, por ejemplo más



hidroxibencil)isocianurato, éster glicólico del bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)butanoico); y 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano.

5 Los antioxidantes de fosfito/fosfonito orgánico preferidos contienen un resto fosfito o un resto fosfonito. Los ejemplos representativos de antioxidantes preferidos de fosfito/fosfonito incluyen fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo); 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritilo; difosfito de diestearilpentaeritritilo; fosfito de tris-nonilfenilo; difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo; fosfito de 2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)octilo; 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecilsfosfito-5-t-butilfenil)butano; fosfito de 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecilo); difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol; éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso; tris(3,3',5,5'-tetra-t-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de 2,2',2''-nitrotriethyl; éster de 10 2,4,6-tri-t-butilfenilo, butiltilpropandiol cíclico del ácido fosforoso; difosfito de bis(2,4,6-tri-t-butilfenil)-pentaeritritilo fluorofosfonito de; 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenilo), 6-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propoxi)-2,4,8,10-tetra-terc-butildibenz(d,t)(1.3.2)dioxafosfepina; y 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butil-5-metil-fenilo).

15 Entre los compuestos mencionados anteriormente, se prefiere incluir los siguientes compuestos antioxidantes de fosfito/fosfonito: 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butilfenilo); difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo; difosfito de diestearil-pentaeritritilo; y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

20 Como antioxidante, se puede usar un solo compuesto o una mezcla de compuestos. De forma particularmente preferible, se pueden usar en combinación un compuesto fenólico estéricamente impedido y un compuesto de fosfito/fosfonito. El compuesto fenólico estéricamente impedido actúa típicamente como un estabilizante a largo plazo. El compuesto de fosfito/fosfonito actúa típicamente como un estabilizante del procedimiento.

25 El experto puede determinar fácilmente una cantidad apropiada de antioxidante a incluir en el polímero. Como se explica anteriormente, sin embargo, los polímeros producidos mediante el procedimiento de la presente invención comprenden menos restos de sistema catalítico que los polímeros convencionales; de este modo es posible añadirles menos antioxidante. De este modo, un antioxidante fenólico estéricamente impedido se puede usar en una cantidad de 200-1000 ppm en peso, más preferiblemente 300-800 ppm en peso, por ejemplo 400-600 ppm en peso, o alrededor de 500 ppm en peso. La cantidad de antioxidante de fosfito/fosfonito orgánico presente en el polímero es preferiblemente 50-500 ppm en peso, más preferiblemente 100-350 ppm en peso, y lo más preferible 150-200 ppm en peso.

30 Los antioxidantes mencionados anteriormente se prefieren particularmente cuando la cantidad de metal de transición presente en el polímero es suficiente para acelerar reacciones de oxidación, por ejemplo cuando el nivel de metal de transición en el polímero es mayor que 1  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero, más típicamente 2  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero, por ejemplo más de 6  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero. Tales niveles de metales de transición pueden aparecer ya que los interpolímeros se preparan a menudo sin una etapa de lavado (por ejemplo, eliminación de cenizas).

35 Opcionalmente se pueden añadir al polímero otros aditivos (agentes antibloqueo, mezclas madres de color, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, cargas, absorbentes de la radiación UV, lubricantes, neutralizantes de ácidos y fluoroelastómero y otros agentes del procesamiento del polímero).

40 Antes de la introducción en el convertidor plástico, el polímero se procesa preferiblemente además para lograr menos de 10% en peso del polímero con un tamaño medio (medio ponderal) menor que 2 mm y una densidad aparente suelta de más de 400 kg/m<sup>3</sup>.

El polímero o mezcla polimérica se extruye y granula preferiblemente en peletes. Antes de la extrusión, el polímero preferiblemente entra en contacto con menos de 1 kg/tonelada, aún más preferiblemente menos de 0,1 kg/tonelada, de agua o alcohol. Antes de la extrusión, el polímero preferiblemente no entra en contacto con ácido.

45 Tras la peletización del polímero, se pueden añadir aditivos (por ejemplo agentes de procesamiento del polímero o agentes antibloqueo). En este caso, los aditivos se usan preferiblemente como mezclas madre, y los peletes se mezclan con ellas antes de ser extruidos o moldeados en películas o artículos.

#### Composición y propiedades del polímero

50 La cantidad de monómero de alqueno de C<sub>2-8</sub> (por ejemplo etileno) presente en el interpolímero de la invención es preferiblemente 60-99,99% en peso, aún más preferiblemente 80-99,9% en peso, por ejemplo 90-99,5% en peso. En interpolímeros en los que la cantidad más grande de alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, preferiblemente está presente además al menos 3-10% en peso de etileno. Si el interpolímero comprende dos tipos de alquenos de C<sub>2-8</sub> (por ejemplo etileno y 1-buteno), el alqueno de C<sub>2-8</sub> en la cantidad menor (por ejemplo 1-buteno) está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1-20% en peso, todavía más preferiblemente 0,5-10% en peso, por ejemplo 1-7% en peso.

55 La cantidad de monómero de alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3 (por ejemplo 3-metil-1-buteno) presente en el interpolímero de la invención es preferiblemente 0,01 a 40% en peso, más preferiblemente 0,1-20% en peso, por ejemplo 0,5-10% en peso, más preferiblemente menor que 7% en peso.

Cuando se señala aquí que la cantidad de un monómero dado presente en un polímero es una cierta cantidad, se ha de entender que el monómero está presente en el polímero en forma de unidad repetida. El experto puede determinar fácilmente qué es la unidad repetida para cualquier monómero dado.

5 La densidad del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo de 835-970 kg/m<sup>3</sup>. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, la densidad está preferiblemente en el intervalo de 880-950 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferiblemente en el intervalo 900-940 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo 915-930 kg/m<sup>3</sup>.

10 Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, la densidad está preferiblemente en el intervalo 880-910 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferiblemente en el intervalo 885-910 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo 890-910 kg/m<sup>3</sup>. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, los solubles en xileno de los interpolímeros están preferiblemente en el intervalo 0,5-30% en peso, más preferiblemente 1-10% en peso, por ejemplo 3-8% en peso.

15 El MFR<sub>2</sub> del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 0,01-1000 g/10 min. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, el MFR<sub>2</sub> del polímero está preferiblemente en el intervalo 0,01-1000 g/10 min., más preferiblemente en el intervalo 0,05-500 g/10 min., por ejemplo 0,1-5 g/10 min. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, el MFR<sub>2</sub> del polímero está preferiblemente en el intervalo 0,1-1000 g/10 min., más preferiblemente en el intervalo 1-150 g/10 min., por ejemplo 10-50 g/10 min.

El MFR<sub>21</sub> del interpolímero de la invención es preferiblemente mayor que 0,01 g/10 min. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, el MFR<sub>21</sub> del polímero es preferiblemente mayor que 0,05 g/10 min., más preferiblemente mayor que 0,1 g/10 min., por ejemplo mayor que 1 g/10 min. El límite superior de MFR<sub>21</sub> no es crítico, y puede ser 300 g/10 min.

20 La temperatura de fusión del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 90-240°C. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, la temperatura de fusión está más preferiblemente en el intervalo 100-140°C, todavía más preferiblemente en el intervalo 110-130°C, por ejemplo 115-125°C. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, la temperatura de fusión está más preferiblemente en el intervalo 120-160°C, todavía más preferiblemente en el intervalo 130-155°C, por ejemplo 135-150°C.

25 El Mn del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 4000-500000 g/mol. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, el Mn está más preferiblemente en el intervalo 7000-250000 g/mol, aún más preferiblemente en el intervalo 10000-150000 g/mol, por ejemplo 20000-70000 g/mol. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, el Mn está más preferiblemente en el intervalo 6000-100000 g/mol, aún más preferiblemente en el intervalo 8000-70000 g/mol, por ejemplo 15000-50000 g/mol.

30 El peso molecular medio ponderal (Mw) del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 20000-1000000 g/mol. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, el peso molecular medio ponderal está más preferiblemente en el intervalo 30000-700000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo 50000-150000 g/mol, por ejemplo 70000-140000 g/mol.

35 Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, el peso molecular medio ponderal está más preferiblemente en el intervalo 30000-700000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo 50000-400000 g/mol, por ejemplo 80000-200000 g/mol.

La Mw/Mn del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 1,5-50. Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es etileno, la Mw/Mn del interpolímero está preferiblemente en el intervalo 1,5-50, más preferiblemente en el intervalo 2-30, por ejemplo 2-5.

40 Cuando el alqueno de C<sub>2-8</sub> es propileno, la Mw/Mn está más preferiblemente en el intervalo 1-10, más preferiblemente en el intervalo 2-10, por ejemplo 2-5. Cuando el polímero es multimodal, cada componente obtenido usando un catalizador de un solo sitio tiene preferiblemente una M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el intervalo 2-5, más preferiblemente en el intervalo 2-4, lo más preferible en el intervalo 2-3,5. Cuando el polímero es multimodal, cada componente obtenido con un catalizador de Ziegler-Natta tiene preferiblemente una M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el intervalo 4-12, más preferiblemente en el intervalo 5-10, lo más preferible en el intervalo 6-9.

45 Preferiblemente, el interpolímero de la presente invención es unimodal.

50 Las cadenas poliméricas del interpolímero de la presente invención pueden ser lineales en el sentido de que no tienen ramificación de cadena larga medible. Como alternativa, pueden tener cierto grado de ramificación de cadena larga, que se puede obtener por ejemplo mediante ciertos sitios catalíticos, especialmente metaloceno tales como metalocenos CGC, o mediante polimerización con dienos o mediante modificación post-reactor, por ejemplo vía radicales. Sin embargo, si está presente, la ramificación de cadena larga se introduce preferiblemente durante la polimerización sin añadir agentes reaccionantes extra, por ejemplo usando un metaloceno mono-Cp como se explica anteriormente, o metalocenos con dos anillos Cp (incluyendo indenilo y fluorenilo) y que tienen un único puente entre los anillos de Cp. La ramificación de cadena larga da propiedades reológicas útiles similares a polímeros de pesos moleculares más anchos (y de ese modo de comportamiento de procesamiento mejorado) mientras se mantiene en realidad una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha, por ejemplo como se mide mediante GPC.

55

5 El interpolímero de la presente invención se obtiene con pureza elevada. Por ejemplo, se puede usar sin una etapa de eliminación de cenizas o de lavado. De este modo, el interpolímero contiene sólo cantidades muy bajas de sistema catalítico o restos de catalizador (es decir, ceniza). Preferiblemente, la cantidad de resto de sistema catalítico (es decir, ceniza) en el interpolímero de la invención es menor que 1200 ppm en peso de ceniza, todavía más preferiblemente menor que 600 ppm en peso de ceniza, por ejemplo menor que 500 ppm en peso de ceniza. Mediante la ceniza del sistema catalítico se quiere decir la ceniza del precursor de sitio activo, activador, portador u otro material de construcción de partículas catalíticas, y cualesquiera otros componentes del sistema catalítico que estén presentes tras la polimerización y antes de cualquier etapa de eliminación de cenizas, lavado o aditivación.

10 Los metales de transición son dañinos en películas en concentraciones mucho más pequeñas, puesto que actúan como aceleradores para la degradación del polímero mediante oxígeno y temperatura, dando decoloración y reduciendo o destruyendo las propiedades mecánicas. Una ventaja particular del procedimiento de la presente invención es que produce polímeros que contienen cantidades muy bajas de metal de transición. Los polímeros producidos mediante el procedimiento de la invención comprenden preferiblemente menos de 500  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero, más preferiblemente menor que 400  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero, todavía más preferiblemente menor que 200  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero, por ejemplo menor que 100  $\mu$ moles de metal de transición por kg de polímero.

#### Aplicaciones

20 El interpolímero de la presente invención es útil por lo tanto en un amplio intervalo de aplicaciones. Por ejemplo, se puede usar en aplicaciones médicas, para la fabricación de envasado para alimento o para aplicaciones eléctricas en las que es importante que la cantidad de impurezas presentes en el polímero se minimice.

El interpolímero también se puede usar en moldeo así como en aplicaciones de tuberías.

#### Moldeo

El interpolímero de la presente invención se puede usar ventajosamente en aplicaciones de moldeo. Por ejemplo, se puede usar en el moldeo por soplado, moldeo por inyección o rotomoldeo.

25 Los ejemplos representativos de artículos moldeados por soplado que se pueden preparar incluyen botellas o recipientes, por ejemplo que tienen un volumen de 200 ml a 300 litros. Los interpolímeros preferidos para el moldeo por soplado tienen una densidad de más de 945 g/dm<sup>3</sup>, por ejemplo 945-970 g/dm<sup>3</sup>. Los interpolímeros preferidos para el moldeo por soplado tienen un MFR<sub>21</sub> de 1-40 g/10 min.

30 Los interpolímeros particularmente preferidos para uso en moldeo por soplado se preparan usando un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo. Los interpolímeros tienen preferiblemente una MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub> de 50-150. Si se obtiene usando un catalizador de Ziegler Natta, el interpolímero es preferiblemente multimodal. Si se obtiene usando un catalizador de óxido de cromo, el interpolímero es preferiblemente unimodal.

35 Los ejemplos representativos de artículos moldeados por inyección que se pueden preparar incluyen cajas, jaulas, envases de paredes delgadas, alojamientos de plástico, cubos, juguetes, estantes, almohadillas de raíl, cubos de basura, tapas y cierres. Los interpolímeros preferidos para moldeo por inyección tienen una densidad de más de 955 g/dm<sup>3</sup>, por ejemplo 955-970 g/dm<sup>3</sup>. Los interpolímeros preferidos para moldeo por inyección tienen un MFR<sub>2</sub> de 0,5-100 g/10 min.

40 Los interpolímeros particularmente preferidos para uso en moldeo por inyección se preparan usando un catalizador de Ziegler Natta. Los interpolímeros tienen preferiblemente una MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub> de 20-40. Los interpolímeros usados para moldeo por inyección pueden ser unimodales o multimodales.

Los ejemplos representativos de artículos rotomoldeados que se pueden preparar incluyen tanques de agua, cubos de basura, recipientes y pequeños botes. Los interpolímeros preferidos para rotomoldeo tienen una densidad de 915-950 g/dm<sup>3</sup>. Los interpolímeros preferidos para rotomoldeo tienen un MFR<sub>2</sub> de 0,5-5 g/10 min.

#### Tubería

45 El interpolímero de la presente invención se puede usar ventajosamente en aplicaciones de tuberías. Preferiblemente, se usa en tuberías de HDPE, por ejemplo según los estándares PE80 o PE100. Las tuberías se pueden usar, por ejemplo, para distribución de agua y gas, alcantarillado, agua residual, usos agrícolas, suspensiones, sustancias químicas, etc.

50 El interpolímero usado en aplicaciones de tuberías se puede preparar usando un catalizador de óxido de cromo, por ejemplo, en una polimerización de una sola etapa. Como alternativa, el interpolímero se puede preparar en un procedimiento de múltiples reactores, preferiblemente una polimerización en etapas, aún más preferiblemente en dos o tres etapas, por ejemplo usando un catalizador de Ziegler Natta. Sin embargo, también se pueden usar catalizadores de un solo sitio.

Los interpolímeros preferidos para uso en aplicaciones de tuberías tienen una densidad de 930-960 g/dm<sup>3</sup>, preferiblemente 940-954 g/dm<sup>3</sup>, más preferiblemente 942-952 g/dm<sup>3</sup>. Los interpolímeros preferidos para uso en aplicaciones de tuberías también tienen un MFR<sub>5</sub> de 0,1-0,5 g/10 min., más preferiblemente 0,15-0,4 g/10 min. Los interpolímeros preferidos para uso en aplicaciones de tuberías tienen una MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>5</sub> de 14-45, más preferiblemente 16-37, lo más preferible 18-30. Los interpolímeros preferidos para uso en aplicaciones de tuberías tienen un contenido de comonomero de 0,8-5% en peso, más preferiblemente 1-3% en peso. Si se usa con negro de humo añadido, la densidad del interpolímero con el negro de humo es preferiblemente 940-970 g/dm<sup>3</sup>, más preferiblemente 948-966 g/dm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente 953-963 g/dm<sup>3</sup>.

Si el interpolímero comprende más de un componente, y especialmente si se prepara usando un catalizador de Ziegler Natta, comprende preferiblemente:

A. Un componente o componentes poliméricos que es 25-65% en peso, más preferiblemente 35-60% en peso del interpolímero y comprende menos de 1% en peso de comonomero, más preferiblemente menos de 0,5% en peso de comonomero, y tiene un MFR<sub>2</sub> de 50-5000 g/10 min., más preferiblemente 100-1000 g/10 min.

B. Un componente o componentes poliméricos que es 25-65% en peso, más preferiblemente 35-60% en peso del interpolímero y comprende más de 0,5% en peso de comonomero, más preferiblemente más de 1% en peso de comonomero, y tiene un MFR<sub>2</sub> de 50-5000 g/10 min., más preferiblemente 100-1000 g/10 min.

Habiendo descrito de forma general esta invención, se puede obtener una comprensión adicional mediante referencia a ciertos ejemplos específicos que se proporcionan aquí con fines solamente ilustrativos, y no están destinados a ser limitantes excepto que se especifique de otro modo.

## EJEMPLOS

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, en los que:

Métodos de determinación

Métodos generales

Excepto que se señale de otro modo, se midieron los siguientes parámetros en muestras de polímero como se indica en las Tablas.

Los MFR<sub>2</sub>, MFR<sub>5</sub> y MFR<sub>21</sub> se midieron según ISO 1133 a cargas de 2,16, 5,0, y 21,6 kg, respectivamente. Las medidas fueron a 190°C para interpolímeros de polietileno, y a 230°C para interpolímeros de polipropileno.

Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, Mn, Mw y MWD se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método: el peso molecular medio ponderal Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn, en la que Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular medio ponderal) se miden mediante un método basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus, equipado con un detector del índice de refracción y un viscosímetro en línea con 3 x columnas HT6E styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de disolución de muestra por análisis. El conjunto de la columna se calibró usando una calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con 15 patrones de poliestireno (PS) de distribución estrecha de pesos moleculares, en el intervalo de 1,0 kg/mol a 12000 kg/mol. Estos patrones procedieron de Polymer Labs, y tuvieron una Mw/Mn de 1,02 a 1,10. Se usaron las constantes de Mark Houwink para poliestireno y polietileno (K: 9,54 x 10<sup>-5</sup> dl/g y a: 0,725 para PS y K: 3,92 x 10<sup>-4</sup> dl/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas a 140°C y durante otra hora a 160°C con agitación ocasional antes del muestreo en el instrumento de GPC.

La temperatura de fusión se midió según ISO 11357-1 en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7. Las curvas de calentamiento se tomaron desde -10°C hasta 200°C a 10°C/min. Se mantuvo durante 10 min. a 200°C. Las curvas de enfriamiento se tomaron desde 200°C hasta -10°C a 10°C por min. La temperatura de fusión se tomó como el pico de endotermia del segundo calentamiento.

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó basándose en la determinación mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) (usando un instrumento Perkin Elmer Spectrum GX) calibrado con RMN C13.

La densidad de los materiales se midió según ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente en piezas de placas moldeadas por compresión. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizan las muestras fue 15 C/min. El tiempo de acondicionamiento fue 16 horas.

Los solubles en xileno se determinaron según ISO-6427, anexo B1992.

5 La reología de los polímeros se determinó mediante barrido de frecuencia a 190°C en atmósfera de nitrógeno según ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico Rheometrics RDA II con geometría de placa paralela, una placa de 25 mm de diámetro y un espacio de 1,2 mm. Las medidas dieron un módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ) y módulo complejo ( $G^*$ ) junto con la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), todo ello como una función de la frecuencia ( $\omega$ ). Estos parámetros están relacionados según lo siguiente: para cualquier frecuencia  $\omega$ : el módulo complejo:  $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ . La viscosidad compleja:  $\eta^* = G^*/\omega$ . La denominación usada para el módulo es Pa (o kPa), y para la viscosidad, Pa s, y para la frecuencia (1/s).  $\eta^*_{0,05}$  es la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,05  $s^{-1}$ , y  $\eta^*_{300}$  es la viscosidad compleja a 300  $s^{-1}$ .

10 Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero dado y temperatura, la viscosidad compleja como función de la frecuencia medida mediante este método dinámico es la misma que la velocidad como una función de la velocidad de cizallamiento para caudal de estado estacionario (por ejemplo un capilar).

El coeficiente de actividad para experimentos de polimerización a escala de banco se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$15 \text{ Coeficiente\_de\_actividad (kg/(g.bar,h))} = \frac{(\text{Rendimiento\_de\_polímero (kg)})}{(\text{Cantidad\_de\_catalizador (g)})(\text{Presión\_parcial\_de\_etileno (bar)})(\text{Tiempo\_de\_polimerización (h)})}$$

Para polimerizaciones continuas, el coeficiente de actividad es análogo al usar una velocidad de producción de polímero en lugar del rendimiento de producto y velocidad de alimentación de sistema catalítico en lugar de cantidad de catalizador alimentado, y usando el tiempo medio de permanencia en el reactor continuo.

Propiedades mecánicas en probetas moldeadas por compresión

20 El módulo secante se mide según ASTM D 882-A a una temperatura de 23°C y una velocidad de 1 mm/min.

25 Las propiedades de tracción (esfuerzo de tracción en la fluencia, deformación por tracción en la fluencia, resistencia a la tracción en la ruptura, deformación por tracción en la ruptura) sobre las muestras moldeadas por compresión se miden a 23°C según ISO 527-2, el módulo se mide a una velocidad de 1 mm/min., mientras que las propiedades del punto de fluencia y de ruptura a 50 mm/min. Las probetas para este ensayo se obtienen según ISO 1872-2 con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min.

Para el impacto Charpy, se usan probetas moldeadas por compresión obtenidas según ISO 10350-1 (1998-11-15) – opción ISO 179-1 con entalla en V tipo A. Éstas se ensayan en impacto según ISO 179 a 23°C.

Películas

30 Excepto que se establezca de otro modo, se midieron los siguientes parámetros a 23°C en películas de 40  $\mu\text{m}$  de grosor preparadas como se describe en los ejemplos.

La caída de dardo se mide según ISO 7765/1.

La turbidez se mide según ASTM D 1003.

El brillo se mide según ASTM D 2457. Medido a ángulo de la luz de 60°.

La resistencia a la punción se mide según ASTM D5748.

35 El módulo secante se mide según ASTM D 882-A, y se calcula a partir de los valores a un % de deformación de 0,05 y 1,05.

El esfuerzo de tracción, deformación por tracción y resistencia a la tracción se miden según ISO 527-3.

La resistencia al desgarro (Elmendorf) se mide según ISO 6383/2.

### Ejemplos

40 Materias primas

Etileno: Grado de polimerización.

Hidrógeno: Grado 6.0

1-hexeno: Sasol. Separado de volátiles y seco con tamiz molecular 13 X.

1-buteno: Grado de polimerización (99,5%). Burbujeado con  $N_2$  y secado con tamices moleculares 13 X.

3. metil-1-buteno: Producido por Evonik Oxeno. Pureza > 99,7%. Burbujeado con N<sub>2</sub> y secado con tamices moleculares 13 X.

Propano e isobutano: Calidad de uso de polimerización.

Nitrógeno: <0,7 ppm de oxígeno, punto de rocío <-98°C.

#### 5 **Ejemplo 1: Polimerización en fase gaseosa usando un catalizador en partículas de un solo sitio**

El sistema catalítico (((n-Bu-Cp)<sub>2</sub> HfCl<sub>2</sub> y MAO soportado sobre sílice calcinada) se preparó según el ejemplo 1 del documento WO 98/02246, excepto que se usó Hf como metal de transición en lugar de Zr y la temperatura de calcinación (deshidratación) de la sílice fue 600°C.

Método de polimerización

10 La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Para todos los experimentos, se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

1. Se alimentó sistema catalítico al reactor.

2. Se comenzó la agitación (280 rpm).

15 3. El reactor se calentó hasta la temperatura de polimerización de 70°C.

4. Se añadió propano (400 ml).

20 5. Se añadieron al reactor etileno, comonomero e hidrógeno. La presión se mantuvo a una presión manométrica de 21 bares mediante suministro de etileno vía una válvula de control de presión. El hidrógeno se había mezclado previamente con etileno en el cilindro de suministro de etileno. El comonomero también se añadió de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.

6. La polimerización se detuvo purgando el reactor de volátiles y reduciendo la temperatura.

7. El polímero se secó adicionalmente a 70°C en el reactor con caudal de N<sub>2</sub>.

En la Tabla 1 y en la Figura 1 a se proporcionan detalles adicionales del procedimiento de polimerización y detalles de los interpolímeros resultantes.

25 Resultados

Tabla 1a: Polimerización en fase gaseosa con catalizador en partículas de un solo sitio

Experimento nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
POLIMERIZACIÓN												
Alimentación de catalizador	g	1,12	0,95	0,74	0,68	0,58	0,40	1,45	1,45	1,40	1,31	1,04
Hidrógeno en alimentación de etileno	ppm	520	520	520	520	510	510	520	520	520	520	520
Tipo de comonomero*	-	M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-buteno	1-buteno
Comienzo de comonomero	ml	8	8	25	40	40	60	40	30	30	6	20
Relación de alimentación comonomero/etileno	g/g	0,024	0,063	0,125	0,199	0,310	0,367	0,108	0,076	0,079	0,019	0,057
Tiempo del experimento	min.	62	60	68	64	54	60	74	74	68	70	72
Rendimiento	G	1330	1250	1060	1160	1150	910	1290	1400	1360	1260	1250
Productividad	kg de PE/g de cat.	1,19	1,32	1,43	1,71	1,98	2,28	0,89	0,97	0,97	0,96	1,20
Coefficiente de actividad	g de PE/(g de cat., h, bar)	185	212	204	258	355	367	116	126	138	133	162
ANÁLISIS POLIMÉRICO DE POLVO												
MFR2	g/10 min	1,10	1,10	1,1	0,89	0,78	0,76	1,4	0,97	0,83	0,97	1,29
MFR21	g/10 min	n.a.	n.a.	21,0	17,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$\eta^*_{0,05}$	Pa s	6556	6728	6519	11789	10617	7960	5021	9253	11117	8063	5336
$\eta^*_{300}$	Pa s	1314	1305	1209	1386	1288	1216	1143	1043	n.a.	1378	1206
Contenido de comon. (FT-IR)	% en peso	2,8	3,8	5,2	6,1	7,4	7,8	2,9	8,8	6	1,9	4,2
Densidad	kg/dm <sup>3</sup>	930,9	926,4	921,8	918,7	912,9	908,0	931,7	912,8	924,6	935,7	923,1
* M1B: 3-metil-1-buteno												

Los resultados en la Tabla 1a muestran que para la producción de interpolímeros de etileno comparables, el uso de 3-metil-1-buteno conjuntamente con un sistema catalítico en partículas que comprende un catalizador metalocénico en una polimerización en fase gaseosa permite que se logre una actividad catalítica mucho mayor que cuando se usa como comonomero 1-hexeno o 1-buteno. Esto se puede observar, por ejemplo, comparando los resultados obtenidos en los experimentos 4 y 9 (comparativo) de la Tabla 1b.

Tabla 1b

	Experimento 4	Experimento 9
Comonomero	3-metilbut-1-eno	1-hexeno
Coefficiente de actividad catalítica	258	126
MFR2	0,89	0,91
MFR21	17,0	n.a.
$\eta^{*}_{0,05}$	11789	11117
$\eta^{*}_{300}$	1386	1229
Contenido de comonomero (FT-IR)	6,1	6,6
Densidad	918,7	919,6

Algunos de los resultados de la Tabla 1a también se presentan en la Figura 1.

La Figura 1, una gráfica del coeficiente de actividad del sistema catalítico frente a la densidad de polietileno, muestra que a fin de producir un polinucleótido de una densidad dada, la polimerización que utiliza como comonomero 3-metil-1-buteno es significativamente más eficiente en comparación con el uso de 1-hexeno o 1-buteno. Este es particularmente el caso para polietileno que tiene una densidad menor que alrededor de  $920 \text{ kg/m}^3$ . Además, los coeficientes de actividad obtenidos aquí están relativamente próximos a aquellos que por experiencia se han logrado en polimerizaciones en suspensión con el mismo catalizador para dar la misma densidad de polímero.

### Ejemplo 2: Polimerización en fase gaseosa usando un catalizador de Ziegler Natta

Se usó un catalizador convencional de Ziegler Natta, con Ti como metal de transición.

TEAL (trietil aluminio): 1 M en heptano

Método de polimerización

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 5,3 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Para todos los experimentos, se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

1. Se añadieron 260 ml de propano al reactor y se comenzó la agitación (300 rpm). La temperatura del reactor fue  $85^{\circ}\text{C}$ , temperatura la cual se mantuvo durante la polimerización.
2. Se añadieron al reactor hidrógeno, etileno y comonomero. El hidrógeno se añadió como un lote. La presión se mantuvo a la presión requerida mediante suministro de etileno vía una válvula de control de la presión. El comonomero también se añadió de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.
3. Se añadió sistema catalítico. El cocatalizador trietilaluminio (TEAL) se alimentó como 1M en disolución heptánica.
4. La polimerización se detuvo purgando el reactor de volátiles y reduciendo la temperatura.
5. El polímero se secó adicionalmente en un horno de vacío a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos.

En las Tablas 2a y 2b, así como en la Figura 2, se proporcionan detalles adicionales del procedimiento de polimerización y detalles de los interpolímeros resultantes.

Los polímeros también se mezclaron con antioxidante, 1500 ppm de Irganox B561 de Ciba (que contiene 20% en peso de Irgafos 168 (fosfato de tris(2,4-di-t-butilfenilo)) y 80% en peso de Irganox 1010 (tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo)), y después se peletizaron mediante una extrusora Prism 16 a una temperatura de extrusora de  $200^{\circ}\text{C}$ .

# ES 2 434 738 T3

## Resultados

Tabla 2a: Polimerización en fase gaseosa con catalizador de Ziegler Natta

Experimento nº		1	2	3	4	5	6	7	8	9
POLIMERIZACIÓN										
Alimentación de catalizador	g	0,254	0,254	0,262	0,258	0,234	0,246	0,272	0,245	0,253
Disolución de TEAL (1 M)	ml	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Presión total	bar g	21	23	22	22	22	22	22	22	22
Comienzo de presión parcial de hidrógeno	bar g	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5	0,7
Tipo de comonomero*		M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	M1B	Buteno / M1B #
Comienzo de comonomero	ml	10	10	10	10	10	10	5	30	
Comonomero (continuo)	g/100 g de etileno	5	10	15	20	5	40	2,5	20	
Tiempo del experimento	min	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Rendimiento	g	515	920	1410	1490	520	1065	510	1300	940
Productividad	kg de PE/(g de cat. sólido)	2,0	3,6	5,4	5,8	2,2	4,3	1,9	5,3	3,7
Coficiente de actividad	g de PE/(g de cat. sólido, h, bar)	123	161	276	296	114	222	93	272	197
ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE POLVO										
MFR2	g/10 min	0,96	1,9	0,64	0,48	1,1	0,52	0,16	0,69	0,84
MFR21	g/10 min	22	46	15	12	26	13	3,2		
Mw	g/mol	135000	115000	140000						
Mn	g/mol	32000	26000	33000						
Mw/Mn	-	4,2	4,4	4,2						
Contenido de comon. (FT-IR)	% en peso		2,9		3,2	1,4		0,4		1,4 / 2,5
Densidad	kg/dm <sup>3</sup>	941	937	934,4	933	945	935	950	934	934
Ceniza	ppm en peso	490	410	270	260	700	350	790	280	400

ES 2 434 738 T3

ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE PELLETES										
MFR2,	g/10 min			0,72	0,55					
Densidad	kg/dm3			935,5	934					
* M1B: 3-metil-1-buteno; # Mezcla de alimentación de 78% en volumen de M1B y 22% en volumen de 1-buteno.										

Tabla 2b: Polimerización en fase gaseosa con catalizador de Ziegler Natta (ejemplos comparativos)

Experimento nº	10	11	12	14	17	15	19	20	21	23	24
<b>POLIMERIZACIÓN</b>											
Alimentación de catalizador	g	0,230	0,259	0,271	0,256	0,258	0,241	0,253	0,253	0,250	0,242
Disolución de TEAL (1M)	ml	3,2	3,3	3,4	3,4	3,4	3,3	3,4	3,4	3,4	3,3
Presión total	bar g	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Comienzo de presión parcial de hidrógeno	bar g	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tipo de comonomero*		Hexeno	Hexeno	Hexeno	Hexeno	Hexeno	Buteno	Buteno	Buteno	Buteno	Buteno
Comienzo de comonomero	ml	10	10	0	5	5	5,6	5,5	8,25	8,25	8,25
Comonomero (continuo)	g/100 g de etileno	3	3	3	3/2,5/2/1,5	2,0/1,5/1,0/0,5/0,3	Alimentación man. 2,5/3/2, 5/2,0/1, 5/1,0/0, 5	5/7/5/7/10/7	10/10/5/10/10/10	10/5/	10/5/7/10/15
Tiempo experimento	min	165	180	180	115	180	150	180	180	180	140
Rendimiento	g	227	922	600	630	627	347	542	382	457	317
Productividad	kg de PE/(g de cat.)	1,0	3,6	2,2	2,5	2,4	1,4	2,1	1,5	1,8	1,3
Coefficiente actividad	g de PE/(g cat.,h, bar)	65	216	134	233	147	102	127	91	109	101
Ceniza	ppm en peso	1590	420	680	620	630	1100	730	1030	860	1190
<b>ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE POLVO</b>											
MFR2	g/10 min	1,3	0,31	1,9	0,6	0,66	0,43	0,79	0,96	0,54	0,98

ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE POLVO													
MFR21		g/10 min	33	6,2	46	13	14	22	9	18	22	11	22
Mw		g/mol	135 007	194 113	122 954	163 939	162 310	146 576	188 733	153 864		171 503	144 771
Contenido de comon: (FT- IR)		% en peso	3,5	6,5	4,5	6,0	3,8	4,9	2,8	2,8	3,1	3,0	3,7
Densidad		kg/dm3	935	926	930	927	931,7	929,7	935,1	935	934,4	934	933
* M1B: 3-metil-1-buteno													

Los resultados en las Tablas 2a y 2b muestran que para la producción de interpolímeros de etileno comparables, el uso de 3-metil-1-buteno conjuntamente con un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta en una polimerización en fase gaseosa permite que se logre una actividad catalítica mucho mayor que cuando se usa como comonomero 1-hexeno o 1-buteno. Esto se puede observar, por ejemplo, comparando los resultados obtenidos en los experimentos 3 y 8 con el experimento 17 (comparativo), véase la Tabla 2c.

5

Tabla 2c

	Experimento 3	Experimento 8	Experimento 17
Comonomero	3-metilbut-1-eno	3-metilbut-1-eno	1-Hexeno
Coefficiente de actividad del catalizador	828	816	147
MFR2	0,64	0,69	0,66
MFR21	15		14
Mw	140 000		162 310
Mn	33 000		
Mw/Mn	4,2		
Contenido de comon. (FT-IR)			3,8
Densidad	934,4	934	931,7

Algunos de los resultados de las Tablas 2a y 2b también se presentan en la Figura 2. Esto muestra que el experimento 9 tiene una actividad próxima a aquella típica del uso de 3-metil-1-buteno solo, a pesar de usar una cantidad sustancial de 1-buteno amasado con el 3-metil-1-buteno.

10

### Ejemplo 3: Uso de 3-metil-but-1-eno como un medio in situ para eliminar calor

Se llevó a cabo una polimerización como en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió propano y se usaron diferentes temperaturas de reactor como se detalla en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Polimerización con catalizador en partículas de un solo sitio, sin propano

Experimento nº		1	2
POLIMERIZACIÓN			
Alimentación de catalizador	g	0,37	0,41
Presión total	bar g	10,2	8,5
Hidrógeno en alimentación de etileno	ppm	510	510
Tipo de comonomero	-	M1B	M1B
Comienzo de comonomero	ml	300	150
Relación de alimentación comonomero/etileno	g/g	0,044	0,042
Temperatura	°C	70	85
Tiempo del experimento	min	55	40
Rendimiento	g	360	450
Productividad	kg de PE/g de cat.	0,97	1,10

Actividad	g de PE/(g de cat., h, bar)	171	284
ANÁLISIS			
MFR2	g/10 min	0,21	0,72
Densidad	kg/dm <sup>3</sup>	894	903,2

El control de la temperatura durante estas polimerizaciones fue satisfactorio. La gran disminución de densidad fue sorprendente.

**Ejemplo 4: Uso de 3-metil-but-1-eno en polimerización en etapas**

5 Se usaron cuando fue aplicable las mismas materias primas como en el ejemplo 1, incluyendo el mismo catalizador.

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de temperatura. Para todos los experimentos, se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

1. Se alimentó sistema catalítico al reactor.
- 10 2. Se añadieron 3,8 litros de isobutano al reactor y se comenzó la agitación (300 rpm).
3. El reactor se calentó hasta la temperatura de polimerización deseada de 85°C.
4. Se añadieron al reactor etileno, comonomero e hidrógeno. La presión se mantuvo a la presión requerida mediante el suministro de etileno vía una válvula de control de presión. El hidrógeno se había mezclado previamente con etileno en el cilindro de suministro de etileno. También se añadió comonomero de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.
- 15 5. Se siguió el consumo de monómero. Cuando se habían producido alrededor de 1200 g de polímero, el reactor se purgó, se redujo la agitación hasta 30 rpm, el polímero se secó con N<sub>2</sub> a 70°C, y se retiraron 40 g de muestra de polímero.
- 20 6. La temperatura se ajustó a la temperatura de polimerización deseada. Se añadieron 400 ml de propano y la agitación se ajustó hasta 280 rpm.
7. Se añadieron al reactor etileno, comonomero e hidrógeno. La presión se mantuvo a la presión deseada mediante suministro de etileno vía una válvula de control de presión. El hidrógeno se había mezclado previamente con etileno en el cilindro de suministro de etileno. También se añadió comonomero de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.
- 25 8. La polimerización se detuvo purgando el reactor de volátiles y reduciendo la temperatura.
9. El polímero se secó adicionalmente a 70°C en el reactor con caudal de N<sub>2</sub>.

En la Tabla 4 se proporcionan detalles adicionales del procedimiento de polimerización y detalles de los interpolímeros resultantes.

Resultados

30 Tabla 4: 3-metil-1-buteno con polimerización con catalizador de un solo sitio en 2 etapas

Experimento n°		1	2
ETAPA 1 DE LA POLIMERIZACIÓN-SUSPENSIÓN			
Alimentación de catalizador	g	2,91	1,93
Presión total	bar g	21	21
Temperatura del reactor	°C	85	85
Hidrógeno en alimentación de etileno	mol ppm	3550	3550

Tipo de comonomero	-	1-hexeno	3-metil-1-buteno
Comienzo de comonomero	ml	30	50
Relación de alimentación comonomero/etileno	g/g	0,09	0,27
Fracción en la etapa 1	% en peso	50	50
Rendimiento en la etapa 1	g	1190	1180
Tiempo del experimento	min	47	31
Coefficiente de actividad	g de PE/(g de cat., h, bar)	245	368
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	170	150
Densidad	g/dm <sup>3</sup>	937	941
ETAPA 2 DE LA POLIMERIZACIÓN – FASE GASEOSA			
Presión total	bar g	21	21
Temperatura del reactor	°C	70	70
Hidrógeno en alimentación de etileno	mol ppm	300	300
Tipo de comonomero	-	1-hexeno	3-metil-1-buteno
Comienzo de comonomero	ml	30	50
Relación de alimentación comonomero/etileno	g/g	0,09	0,29
Fracción en la etapa 2	% en peso	50	50
Rendimiento en la etapa 2 solamente	g	1150	1140
Tiempo del experimento	min	66	33
Coefficiente de actividad	g de PE/(g de cat., h, bar)	169	334
POLÍMERO EN EL EXPERIMENTO TOTAL			
Fracción obtenida en la etapa 2	% en peso	50	50
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	2,1	1
Densidad	g/dm <sup>3</sup>	924	920

Los resultados en la Tabla 4 muestran que cuando se comparan 3-metil-1-buteno y 1-hexeno en un procedimiento en etapas de una etapa de polimerización en suspensión y una etapa de polimerización en fase gaseosa para producir productos relativamente iguales, el 3-metil-1-buteno es superior en actividad en la etapa en fase de suspensión así como en la etapa en fase gaseosa. De este modo, la polimerización de múltiples etapas se puede llevar a cabo ventajosamente usando alqueno de C<sub>4-10</sub> sustituido en 3, incluyendo casos en los que una polimerización en fase gaseosa es seguida de una polimerización en suspensión.

#### Ejemplo 5: Polimerización con Cr

Se usó catalizador de Cr grado EP352 de Ineos Silicas. Éste es acetato de cromo sobre un soporte de partículas porosas de sílice sintética con algo de titanía. Éste se activó fluidizándolo en un caudal de aire seco a una temperatura de 600°C durante 15 horas antes del uso.

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 3,4 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

- 5 1. Se alimentaron al reactor 90 ml de isobutano, una cantidad dada de nitrógeno, la cantidad de partida de isobutano y algo de etileno. La cantidad de nitrógeno añadida fue la cantidad necesaria para dar una presión parcial de 16 bares en el reactor durante la polimerización. La velocidad de agitación se ajustó a 475 rpm.
2. La temperatura del reactor se incremento hasta el punto de ajuste de la temperatura de polimerización de 95°C. El catalizador se inyectó cuando la temperatura pasó de 70°C.
- 10 3. La presión se mantuvo a una presión manométrica de 36 bares mediante suministro de etileno vía una válvula de control de presión. También se añadió comonomero de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.
4. La polimerización se detuvo purgando el reactor de volátiles y reduciendo la temperatura, y se extrajo el polímero.
5. El polvo de polímero se secó adicionalmente en un horno de vacío a 70°C durante 2 horas.

Resultados

15 Tabla 5. Polimerización con catalizador de Cr

Experimento nº		1	2	3	5	7	8	9	10
POLIMERIZACIÓN									
Alimentación de catalizador	g	0,849	0,840	0,855	0,826	0,827	0,820	0,82	0,82
Tipo de comonomero <sup>1</sup>	-	M1B	M1B	M1B	M1B	Hexeno	Hexeno	Hexeno	Hexeno
Comienzo de comonomero	ml	15	15	15	10	5	5	10	10
Relación de alimentación comonomero/ etileno	g/g	0,033	0,083	0,011	0,011	0,030	0,016	0,059	0,103
Tiempo del experimento	min	46	50	46	30	50	45	53	60
Rendimiento	g	413	398	412	409	412	402	292	207
Productividad	kg de PE/g de cat.	0,49	0,47	0,48	0,50	0,50	0,49	0,36	0,25
Coficiente de actividad	g de PE/(g de cat, h, bar)	42	39	40	62	37	41	25	16
ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE POLVO									
Mw	g/mol	n.a.	140 000	170 000	150 000	175 000	190 000	150 000	140 000
Mn	g/mol	n.a.	6 800	8 800	7 400	7 400	7 500	7 100	6300
Mw/Mn	-	n.a.	21	19	20	23	25	21	22
MFR2	g/10 min	0,28	0,46	0,33	0,34	0,18	0,14	0,37	0,5
MFR21	g/10 min	34	60	38	42	22	22	53	69
$\eta_{0,05}$	Pa s	55 942	36 278	47 418	48 254	85 141	107 371	47 924	36 151

$\eta_{300}$	Pa s	605	453	576	548	670	693	475	416
Contenido de comon. mediante FT-IR	% en peso	2,6	5,3	2,9	2	4,9	3,4	8,1	11,6
Densidad	kg/dm <sup>3</sup>	939	928,5	939,4	943	942,6	947,3	934,3	923,6
1. M1B: 3-metil-1-buteno									

En la Tabla 5 se muestran los datos de polimerización y los análisis del polímero. Los datos de actividad se representan gráficamente en la Figura 3. Ésta muestra que la actividad para alcanzar una cierta densidad con 3-metil-1-buteno como comonómero fue significativamente mayor que con 1-hexeno.

5 En la Figura 4 se muestra MFR2 frente a la productividad. Se observa que MFR2 es mayor para experimentos con 3-metil-1-buteno que para experimentos con 1-hexeno. En la Figura 5 se muestra el efecto combinado de la productividad y densidad sobre MFR2. Esta figura muestra que la observación referida no está causada por perturbación de la variación de la densidad. A una productividad y densidad aproximadamente iguales, el MFR2 con 3-metil-1-buteno es aproximadamente el doble que con 1-hexeno (0,34 frente a 0,18). Además, se debería tener en mente que con un sistema de polimerización de óxido de cromo Cr dado, los MFR2 más bajos se deberían de encontrar próximos a la esquina derecha superior de la figura, mientras que los más altos se encontrarían cerca de la esquina izquierda inferior. A pesar de las mayores productividades de los experimentos con 3-metil-1-buteno frente a los experimentos con 1-hexeno a densidades similares, los valores de MFR2 para 3-metil-1-buteno todavía son mucho mayores que para 1-hexeno. De este modo, 3-metil-1-buteno es capaz de dar un polímero con mayor MFR2 a una densidad y productividad dadas. Esta propiedad sorprendente permitirá que se obtengan polímeros con mayores MFR2 con comonómero de 3-metil-1-buteno que con 1-hexeno.

#### Ejemplo 6: Co- y terpolimerización de Ziegler Natta

El catalizador de Ziegler Natta se sintetizó a escala de laboratorio según el Ejemplo 1 del documento US 2006/0014897.

#### 20 Polimerización

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de temperatura. Se añadió al reactor H<sub>2</sub> a 0,15 bares. La polimerización se realizó a 85°, a una presión parcial manométrica de 21 bares, y con una presión parcial de N<sub>2</sub> de 15 bares en el reactor. No se añadió alcano. Se añadió 1 M de trietilaluminio (TEAL) en heptano como se da en la Tabla 6a, y se polimerizó durante un período como se muestra en la Tabla 6a.

La Tabla 6a y la Figura 6 muestran que los experimentos dieron esencialmente la misma densidad. El coeficiente de actividad con 3-metil-1-buteno como comonómero es alrededor de 1,7 mayor que con los alquenos lineales 1-buteno y 1-hexeno a fin de alcanzar esta densidad. Usando una mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno, sorprendentemente da casi ninguna pérdida en el coeficiente de actividad en comparación con el uso de 3-metil-1-buteno solo para alcanzar esta densidad. Esto se logró añadiendo alrededor de la mitad de la cantidad de 1-buteno usado solo, y alrededor de la mitad del 3-metil-1-buteno usado solo. De este modo, una mezcla de 3-metil-1-buteno y un 1-alqueno lineal da una combinación de esencialmente la actividad elevada lograda con 3-metil-1-buteno solo, al mismo tiempo de que necesita una concentración total mucho menor de comonómero en el reactor que 3-metil-1-buteno solo como comonómero para alcanzar una densidad dada.

#### 35 Peletización

Los polvos de polímero secos procedentes de las polimerizaciones se mezclaron con 1500 ppm de antioxidante Irganox B561 de Ciba (que contiene 20% en peso de Irgafos 168 (fosfato de tris(2,4-di-t-butilfenilo)) y 80% en peso de Irganox 1010 (tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrito)) y 10% en peso de un PE bimodal de Ziegler Natta de densidad 937 g/dm<sup>3</sup> y MFR2 de 0,4. La mezcla se peletizó amasándola mediante una extrusora Prism 16 a una temperatura de extrusora de 210°C. Se observó que la velocidad máxima de producción lograda antes de obtener problemas operacionales fue la más elevada para polímeros con 3-metil-1-buteno solamente como comonómero, y la siguiente más elevada para polímeros con una mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno, véase la Tabla 6a. Los polímeros con solamente alquenos lineales (1-buteno y 1-hexeno) como comonómero fueron inferiores.

Tabla 6a. Co- y terpolimerización de Ziegler Natta, peletización y ensayos de probetas moldeadas

Experimento nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>POLIMERIZACIÓN</b>											
Alimentación de catalizador	g	0,84	0,81	0,88	0,91	0,91	0,71	0,95	0,94	0,93	0,93
Disolución de TEAL	ml	11,4	11,0	11,9	12,3	12,3		12,9	12,8	12,6	12,6
Tipo de comonomero		M1B	M1B	M1B	M1B/ Buteno	M1B/ Buteno	Hexeno	Hexeno	Hexeno	Buteno	Buteno
Comienzo de comonomero	ml	90	75	80	60	60	13	22	25	20	24
Comonomero (continuo) 0-10 min	g/100 g de etileno	72	64	59	52	52	32	28	30	26	24
Comonomero (continuo) 10 min – final	g/100 g de etileno	1,9	1,8	1,8	1,5	1,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
Tiempo del experimento	min	126	122	111	117	119	177	158	160	157	155
Rendimiento	g	2060	1790	1900	1800	1820	1400	1700	1900	1630	1800
Productividad	kg de PE/g de cat.	2,5	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0	1,8	2,0	1,8	1,9
Coefficiente de actividad	g de PE/(g de cat., h, bar)	234	217	233	203	202	134	136	152	134	150
<b>ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE POLVO</b>											
MFR2	g/10 min	0,24	0,22	0,2	0,21	0,23	0,14	0,18	0,15	0,17	0,18
Mw	g/mol	155000	145000	n.a.	n.a.	150000	155000	n.a.	n.a.	n.a.	170000
Mn	g/mol	48 000	46 000	n.a.	n.a.	41 000	42 000	n.a.	n.a.	n.a.	52 000
Mw/Mn	-	3,2	3,2	n.a.	n.a.	3,7	3,7	n.a.	n.a.	n.a.	3,2
Contenido de comonomero	% en peso	2,4	2,2	n.a.	n.a.	n.a.	1,8	n.a.	n.a.	n.a.	2,6
Densidad	kg/dm3	935	935	934	934	934	936	935	935	934	935
<b>PELETIZACIÓN</b>											

Velocidad máxima de rotación del tornillo de alimentación	%	45	42	45	40	40	40	35	40	38	33	40	40
Velocidad máxima	kg/h	2,3	2,3	2,3	2,0	2,0	1,8	1,7	1,8	1,5	1,7	2,0	2,0
ANÁLISIS POLIMÉRICOS DE PELETES													
MFR2	g/10 min	0,16	0,17	0,17	0,19	0,20	0,15	0,14	0,15	0,10	0,11	0,13	0,13
Densidad	kg/dm <sup>3</sup>	936,2	936,4	936,6	936,9	936,9	939,5	939,4	939,5	938,7	938,5	937,0	937,9
ENSAYOS DE PROBETAS MOLDEADAS POR COMPRESIÓN													
Módulo secante	MPa	560	625	610	640	630	700	690	700	680	650	600	620
Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	18,5	18,4	18,5	19,3	19,1	20,6	20,6	20,6	20,1	19,7	19,0	19,4
Deformación por tracción en la fluencia	%	12,0	12,0	11,9	12,3	12,1	11,5	11,6	11,5	11,8	12,1	12,3	10,5
Resistencia a la tracción	MPa	25,7	26,7	26,8	29,0	28,8	28,1	27,0	28,1	25,9	28,3	29,4	33,4
Deformación por tracción en la ruptura	%	650	680	710	727	750	710	630	710	590	700	775	885
Resistencia a impacto Charpy	kJ/m <sup>2</sup>	89	87	87	77	76	74	72	74	90	80	82	77
1 Mezcla M1B/Buteno: 75% en vol./25% en vol. M1B: 3-metil-1-buteno													

ES 2 434 738 T3

Tabla 6b. Soplado de película de polímero de Ziegler Natta y propiedades de la película

Material de experimento de polimerización		1	2	3	4	5	9	10	11
Tipo de comonomero <sup>1</sup>		M1B	M1B	M1B	M1B/Buteno	M1B/Buteno	Buteno	Buteno	Buteno
SOPLADO DE LA PELÍCULA <sup>2</sup>									
Estabilidad de burbuja		Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Bombeante	Bombeante	Bombeante
Producción kg/h	kg/h	4,38	4,38	4,38	3,92	4,21	2,81	3,05	na
Velocidad de despegue	m/min	3,3	3,3	3,3	3,1	3,1	2,6	2,6	na
ENSAYO DE LA PELÍCULA									
General									
- Densidad (material de película)	kg/dm <sup>3</sup>	935,2	935,4	935,2	935,7	935,5	936,7	936,1	937,1
- Caída de dardo	g	180	170	160	175	160	125	115	100
Resistencia a la punción									
- Fuerza máx.	N	69	76	75	69	74	64	61	51
- Deformación a la fuerza máx.	mm	75	84	87	78	80	62	64	58
Propiedades ópticas									
- Brillo	%	23	25	26	38	41	21	22	29
- Turbidez	%	43	43	42	34	30	48	48	41
Ensayos en la dirección transversal (TD)									
- Módulo secante	MPa	465	490	495	485	445	510	515	525
- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	20,2	20,9	21,4	21,5	21	21,8	21,5	22
- Deformación por tracción en la fluencia	%	9,6	9,1	9,9	9,3	10,5	8,2	7,2	7,6
- Resistencia a la tracción	MPa	48,5	51	52,6	57,5	58,6	52	48	41
- Deformación por tracción en la ruptura	%	720	715	735	755	790	745	725	730
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	6,2	6,1	6,2	4,5	4,9	4	4,7	3,9

Ensayos en la dirección de la máquina (MD)									
- Módulo secante	MPa	420,0	445	420	415	410	435	425	425
- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	18,6	18,8	18,6	18,8	18,6	19,1	18,8	18,5
- Deformación por tracción en la fluencia	%	12,0	11,2	12,3	11,5	11,7	10,5	9,8	na
- Resistencia a la tracción	MPa	55	60	61	57	54	58,7	58	58
- Deformación por tracción en la ruptura	%	610	620	620	660	625	560	590	560
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	1,4	1,3	1,2	1,3	1,2	0,9	1,1	0,5
1. M1B: 3-metil-1-buteno. Mezcla M1B/Buteno: 75% en vol./25% en vol.									
2. Se observaron menos arrugas en películas durante la extrusión de películas con 3-metil-1-buteno que en las otras películas.									

#### Soplado de películas y película

- 5 Los peletes se soplaron en película en una línea de película de monocapa Collin con un diámetro de tornillo de 25 mm, una relación de longitud/diámetro de 25, un diámetro de la matriz de 50 mm y con un espacio de la matriz ajustado a 1,5 mm. Los polímeros se operaron a una relación de soplado (BUR) de 3,5 y una velocidad del tornillo de 90 rpm. Los ajustes de las zonas de temperatura se ajustaron a (aumentando hacia la cabeza de la extrusora) 200-230°C. Variando la velocidad de despegue, el grosor de la película se ajustó a aproximadamente 40 µm en cada experimento. Las películas para el ensayo se seleccionaron para que tuviesen 40 µm. En la Tabla 6b se muestran los parámetros del soplado de la película y los resultados analíticos.
- 10 La Tabla 6b muestra que a pesar de la velocidad rotacional constante del tornillo, la velocidad de producción, y por lo tanto también la velocidad de despegue, varió bastante entre los experimentos. Los polímeros con solamente 3-metil-1-buteno como comonomero tuvieron la velocidad de producción más elevada, aquellos con solamente 1-buteno las velocidades más bajas, mientras que los polímeros con mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno tuvieron velocidades intermedias.
- 15 Además, los polímeros con solamente 1-buteno mostraron burbuja inestable (indicando que una velocidad de producción ligeramente mayor daría como resultado fallo de burbuja), mientras que los experimentos con 3-metil-1-buteno dieron buena estabilidad.
- 20 Se encontró que los polímeros con 3-metil-1-buteno como comonomero, en comparación con polímeros con solamente 1-buteno como comonomero, dieron propiedades significativamente mejoradas (Tabla 3): mejores propiedades de impacto (mayor caída de dardo), mejor resistencia a la punción (mayor fuerza máxima) y deformación a fuerza máxima), mejores propiedades ópticas (mayor brillo, menor turbidez), y mayor resistencia al desgarro Elmendorf tanto en la dirección TD como MD. Se debería observar que para las propiedades ópticas, brillo y turbidez, los terpolímeros que tienen juntos tanto 3-metil-1-buteno como 1-buteno fueron sorprendentemente los superiores.
- 25 A la luz de las enseñanzas anteriores son posibles numerosas modificaciones y variaciones en la presente invención. Por lo tanto, se ha de entender que dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, la invención se puede poner en práctica de otro modo que como se describe aquí específicamente.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un terpolímero de alqueno, que comprende:

5

polimerizar al menos un alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 y al menos un alqueno de  $C_{2-8}$  en una polimerización en fase gaseosa usando un sistema catalítico de polimerización, en el que dicho sistema catalítico comprende un compuesto de metal de transición y un activador, y en el que dicho sistema catalítico está en forma de partículas.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema catalítico comprende un catalizador de un solo sitio.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho catalizador de un solo sitio comprende un metalloceno.

10

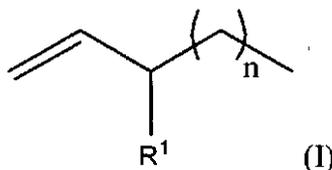
4. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho sistema catalítico comprende un catalizador de Ziegler Natta.

5. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho sistema catalítico comprende un catalizador de óxido de cromo.

6. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho alqueno de  $C_{2-8}$  es etileno o propileno.

15

7. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es un compuesto de fórmula (I)



en la que  $R^1$  es un grupo alquilo de  $C_{1-6}$  sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido, y  $n$  es un número entero entre 0 y 6.

20

8. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 es 3-metil-1-buteno.

9. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho interpolímero de alqueno comprende comonomero de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 en una cantidad de 0,01-40% en peso basado en el peso total del interpolímero.

25

10. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho interpolímero de alqueno comprende monómero de alqueno de  $C_{2-8}$  en una cantidad de al menos 60% en peso basado en el peso total del interpolímero.

11. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho interpolímero de alqueno comprende dos tipos de monómeros de alqueno de  $C_{2-8}$  y al menos un tipo de monómero de alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3.

12. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho interpolímero de alqueno es unimodal.

30

13. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo en modo condensado o supercondensado.

14. El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho alqueno de  $C_{4-10}$  sustituido en 3 constituye más del 5% en peso de un líquido que se alimenta continuamente a un reactor de polimerización en fase gaseosa.

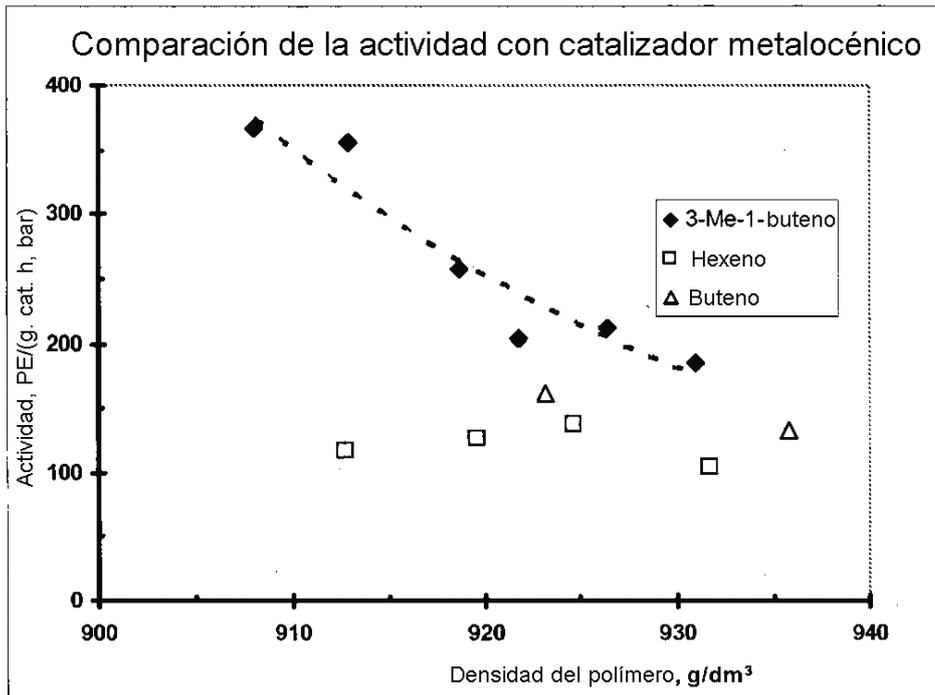


Figura 1

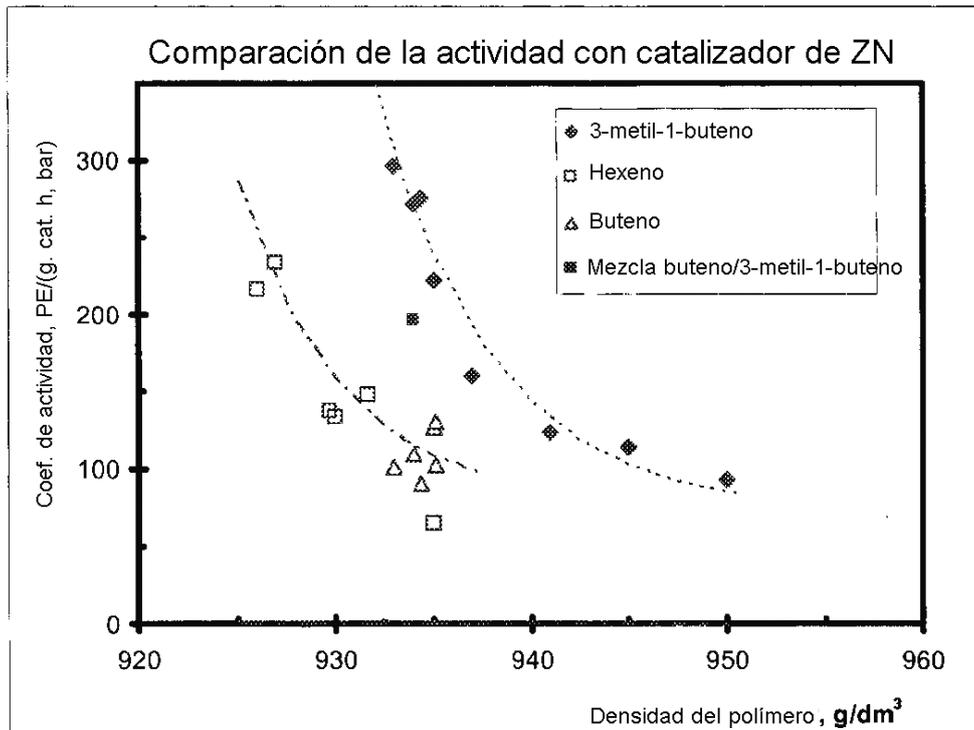


Figura 2

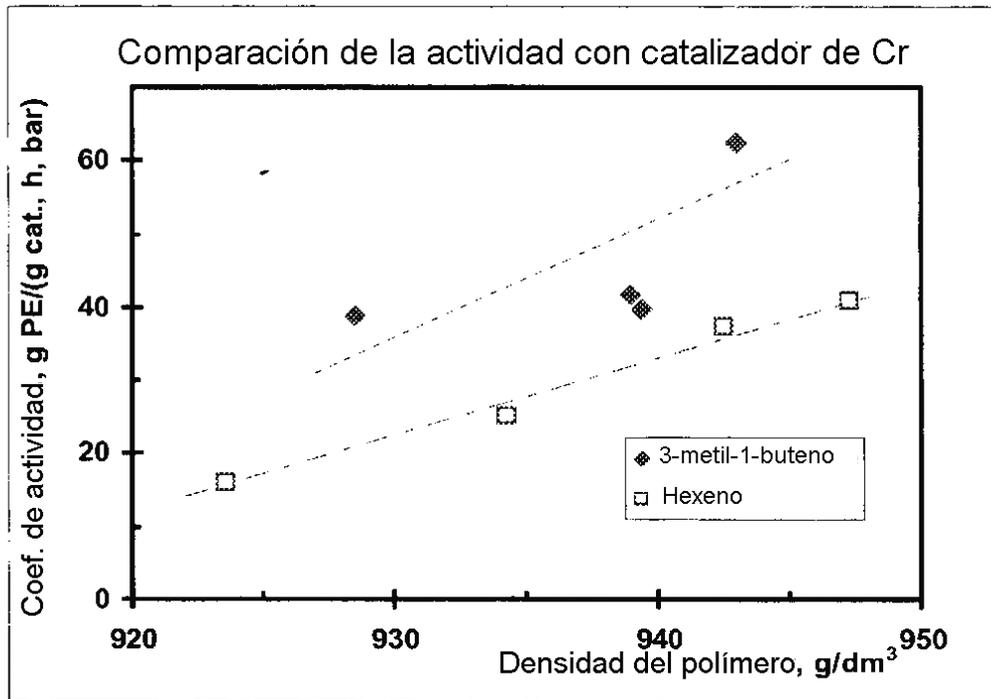


Figura 3

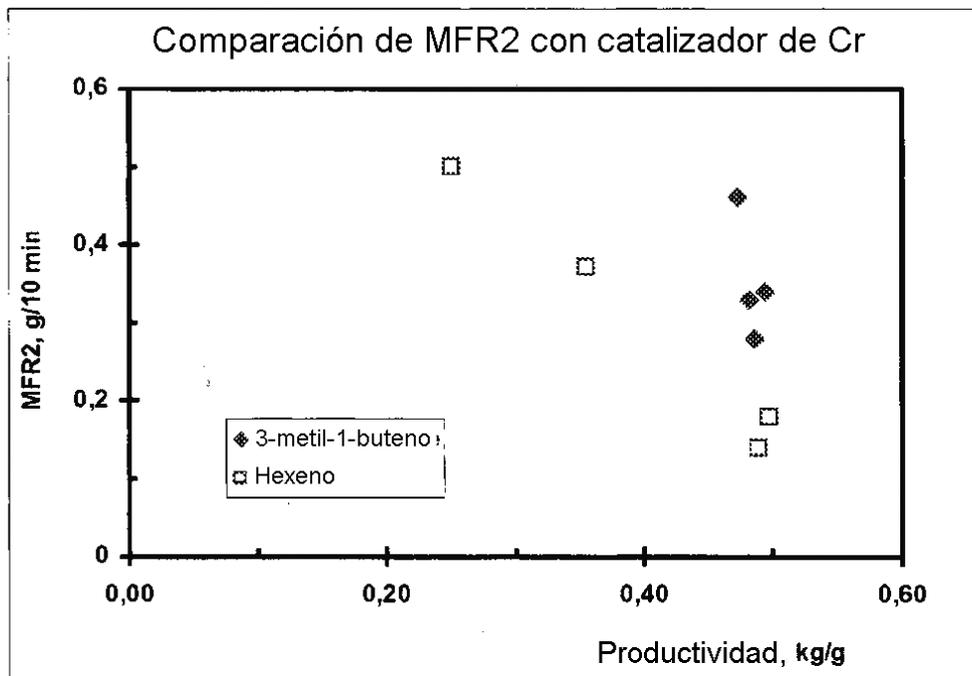


Figura 4

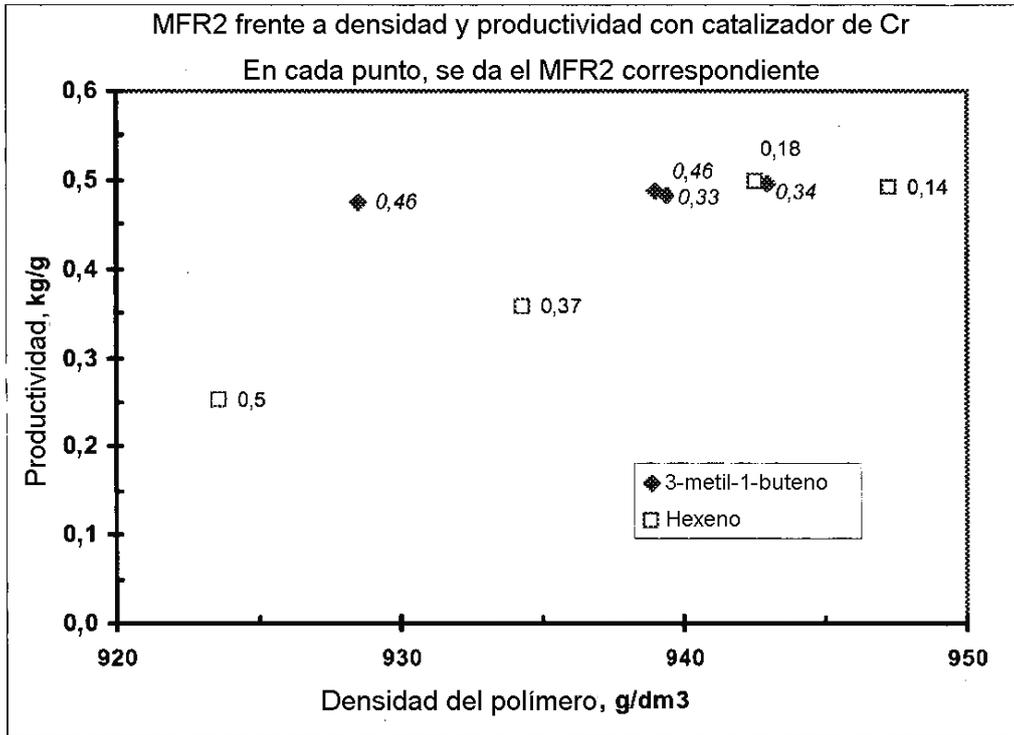


Figura 5

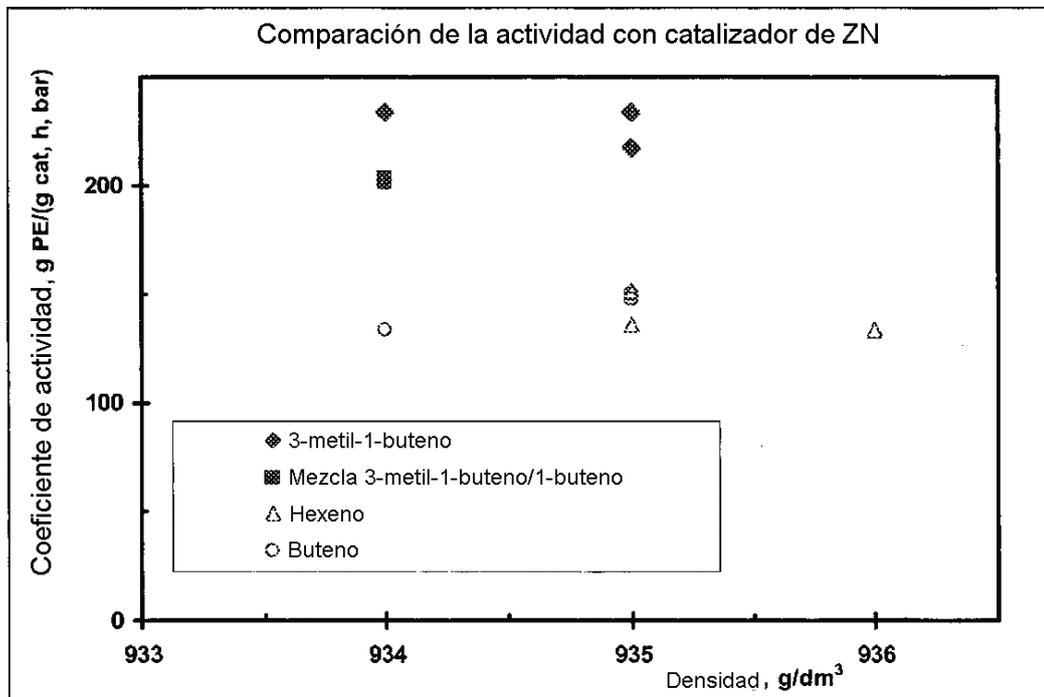


Figura 6