

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 032**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

B65D 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09765028 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2367856**

54 Título: **Polietileno para la producción de tambores de cabeza hermética**

30 Prioridad:

04.12.2008 EP 08021045

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

05.07.2016

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

(100.0%)

P.O. Box 5101

Riyadh 11422, SA

72 Inventor/es:

NOOIJEN, GODEFRIDUS ARNOLDUS HENRICUS;

MARTENS, JOHANNES PETER ANTONIUS;

REIJNTJENS, RON y

GROENEBOOM, ROBERT HARM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 576 032 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

Poliétileno para la producción de tambores de cabeza hermética

5 La presente invención se refiere a polietileno adecuado para la producción de tambores de cabeza hermética.

Los procesos de producción de los polietilenos LDPE, HDPE y LLDPE se resumen en "Handbook of Polyethylene" de Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) en las páginas 43-66. Los catalizadores aplicados pueden dividirse en tres subclases diferentes, incluyendo catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores de Phillips y catalizadores de sitio único.

10 Los documentos EP1204523B y WO2005054315A1 divulgan la producción de recipientes por moldeo por soplado de un material polimérico, por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE). En la producción de recipientes usando materiales poliméricos, puede usarse una diversidad de técnicas de moldeo, en particular moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotacional. Para recipientes de tamaño medio a grande, por ejemplo entre 1 y 1000 litros de volumen, se usa comúnmente moldeo por soplado y para recipientes muy grandes, por ejemplo para su uso como depósitos de petróleo o agua, puede usarse también moldeo rotacional. En general, en el moldeo por soplado de recipientes una preforma o extruido calentado se expande para entrar en contacto con la superficie interior de un molde mediante la acción de gas presurizado dentro de la preforma y/o por aplicación de un vacío parcial dentro del molde, por ejemplo mediante el uso de un molde que tiene dentro de su superficie orificios de purga de salida de gas a través de los cuales puede aplicarse un vacío parcial. Para que el moldeo por soplado sea exitoso, el polímero calentado debe ser capaz de estirarse suavemente para producir una capa superficial uniforme satisfactoriamente en contacto con la superficie del molde. En la producción por moldeo por soplado de recipientes mayores de 5 litros, y destinados a su uso con artículos peligrosos, generalmente puede aplicarse un HDPE de alto peso molecular con un índice de flujo de fusión (MFR₂₁) en el intervalo hasta 12 g/10 min. La elección de tales materiales esencialmente representa un compromiso entre las propiedades del polímero, en particular las propiedades de procesabilidad requeridas, para que el moldeo por soplado se realice eficaz y satisfactoriamente, y las propiedades mecánicas y químicas requeridas para los usos finales de los recipientes moldeados por soplado, tales como por ejemplo resistencia al impacto, rigidez y resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental (ESCR).

Se usa HDPE para fabricar diferentes tipos de envases de tránsito industrial, tales como tambores de cabeza abierta industriales grandes, tambores de cabeza hermética, bidones, tanques de combustible y recipientes de volumen intermedio (IBC). Los diferentes tipos de recipientes de almacenamiento y tránsito requieren diferentes tipos de HDPE como el polímero básico, porque cada tipo de recipiente de almacenamiento industrial requiere un equilibrio único de propiedades de resistencia al impacto y ESCR y buenas propiedades de procesabilidad.

40 Durante el desarrollo y la selección del polímero hay típicamente una compensación entre las características tales como resistencia al crecimiento lento de grietas (medida, por ejemplo, por ESCR), rigidez (medida, por ejemplo, por densidad), resistencia al impacto (medida, por ejemplo, por Izod), resistencia al impacto y procesabilidad o, más específicamente, facilidad de extrusión (medida, por ejemplo, por el índice de fusión). Típicamente, cuanto mayor es el peso molecular del polietileno mayor será la resistencia al impacto y la ESCR. Sin embargo, aumentar el peso molecular disminuirá la procesabilidad y hará más difícil la extrusión.

El usuario final y las regulaciones gubernamentales exigen que el recipiente satisfaga ciertos requisitos mínimos, tales como por ejemplo resistencia al impacto, carga superior, ESCR, resistencia química, aprobación para alimentos y aprobación UN. Además el productor de los recipientes espera una facilidad de procesabilidad y consistencia de material. Dependiendo del uso final, puede haber requisitos aún más específicos del material. Por ejemplo, en el caso de grandes tambores fabricados por moldeo por soplado, en general se desea una alta resistencia a la fusión, puesto que la preforma producida en el proceso de moldeo por soplado típicamente debe mantener su integridad durante periodos de tiempo más largos cuando el objeto se hace más grande. Cada aplicación de moldeo por soplado requiere propiedades específicas de las calidades de HDPE. Por ejemplo, para envasar alimentos son importantes las propiedades organolépticas, mientras que la resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental y la rigidez son importantes para aplicaciones en detergentes y limpiadores. Los recipientes industriales requieren suficiente resistencia química y resistencia al impacto, especialmente cuando los recipientes se llenan con productos clasificados como artículos peligrosos bajo las recomendaciones UN que reconocen varios tipos de envases que pueden usarse para el transporte de artículos peligrosos:

- Envases hasta 400 kg o 450 l, tal como por ejemplo bidones, tanques de combustible y tambores, tal como por ejemplo tambores de cabeza hermética,
- Envases compuestos, ajuste de envase interno y externo junto tal como por ejemplo bolsa - en - caja,
- IBC HASTA 3 m³ tal como por ejemplo IBC flexible, totalmente de plástico, capa externa de acero compuesto con receptáculo interno de plástico y
- Grandes envases de 400 kg o 450 l hasta 3 m³, tal como por ejemplo cajas de palés.

65 Los tambores de cabeza hermética o cabeza cerrada solo tienen dos pequeñas aberturas de estilo botella en la parte superior, y están diseñados para contener líquidos. Estos tambores pueden obtenerse mediante un proceso de

moldeo por soplado. El sistema de cierre puede usar tapones de purga y/o tapas de sellado moldeadas por inyección, que son herméticas tanto al aire como al agua. Los tambores sellados mediante anillo en L son el formato más común. Estos se moldean por soplado y extrusión en una operación. Los tamaños más comunes están en el intervalo de 200 a 220 litros, con un peso del cuerpo de 8 a 10 kg. El tambor comprende dos anillos con forma de L superior e inferior moldeados por compresión que proporcionan la resistencia de un tambor de acero, para elevación mecánica. Un tambor de cabeza hermética se divulga, por ejemplo, en el documento US 3972450.

El punto focal para el desarrollo de polímeros dentro del mercado de las cabezas herméticas es obtener una mayor rigidez para un peso ligero, procesabilidad mejorada y un equilibrio mejorado en las propiedades de impacto y ESCR.

El objeto de la presente invención es proporcionar una calidad de polietileno de alta densidad que se va a usar en la producción de tambores de cabeza hermética que tienen una excelente combinación equilibrada de procesabilidad, propiedades de rigidez/impacto, propiedades de ESCR y calidad de superficie/soldadura, mientras mantienen las otras propiedades deseadas.

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

- una densidad $> 954 \text{ kg/m}^3$ y $\leq 959 \text{ kg/m}^3$ (de acuerdo con ISO 1183)
- un índice de fusión de alta carga (HLMI) $\geq 1,7 \text{ g/10 min}$ y $\leq 10 \text{ g/10 min}$ (de acuerdo con ISO 1133; $190 \text{ }^\circ\text{C}$; $21,6 \text{ kg}$)
- una resistencia al impacto Izod ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) $\geq 40 \text{ kJ/m}^2$ y $\leq 90 \text{ kJ/m}^2$ (de acuerdo con ISO 180/A) y
- $P_m / M_n \geq 8$ y ≤ 17 (de acuerdo con la medición por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)).

El módulo de endurecimiento por deformación del HDPE granulado es ≥ 10 y ≤ 25 (de acuerdo con el método descrito en Elsevier, Polymer 46 (2005) 6369-6379).

Dichos métodos de ensayo se describen en los Ejemplos.

El HDPE granulado de acuerdo con la invención da como resultado tambores de cabeza hermética que tienen una excelente combinación de tenacidad/rigidez, ESCR, impacto, propiedades de procesamiento y calidad de la superficie.

Otra ventaja es la combinación de propiedades y la reducción de los costes del sistema tales como, por ejemplo, calibrado a la baja y reducción del tiempo de ciclo en la producción de tambores de cabeza hermética.

Preferentemente, la densidad es ≥ 955 y 959 kg/m^3 .

Preferentemente, HLMI ≥ 1 , y $\leq 5 \text{ g/10 min}$.

Preferentemente, la resistencia al impacto Izod ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) $\geq 45 \text{ kJ/m}^2$. Preferentemente, el módulo de endurecimiento por deformación $\geq 14 \text{ MPa}$.

Preferentemente, $P_m / M_n \geq 9$ y ≤ 16 .

Preferentemente, la dilatación a $1600 \text{ s}^{-1} \leq 4$ (de acuerdo con ISO 11443).

Una ventaja de la presente invención es que las calidades de polietileno de alta densidad granulado producidas en un proceso de un solo reactor con catalizadores que contienen cromo soportado en sílice usados en la producción de tambores de cabeza hermética, proporcionan una excelente combinación equilibrada de procesabilidad, tenacidad, propiedades de impacto, propiedades ESCR y calidad de la superficie/ soldadura.

Se obtienen polímeros granulados después de la etapa de extrusión mientras que el polvo de reactor es el producto obtenido como un polvo del reactor. El HDPE granulado es ventajoso respecto al polvo de reactor de HDPE. Los materiales de HDPE comerciales actuales, que satisfacen los requisitos del mercado respecto a impacto y ESCR y que se usan en este mercado de los tambores de cabeza hermética, son polvos de reactor con un HLMI de aproximadamente $2,0 \text{ g/10 min}$. y se producen en procesos de reactor único con catalizadores que contienen cromo soportado en sílice. Sin embargo, durante el procesamiento de estos polvos de reactor en tambores, la viscosidad en estado fundido aumenta significativamente (el HLMI cae a $1,7- 1,8 \text{ g/10 min}$.) debido a la caída del índice de fusión bien conocida durante la extrusión, por lo que el procesamiento de estos polvos resulta más difícil. En contraste, si un material de HDPE granulado con un HLMI similar de $2,2 \text{ g/10 min}$. (de acuerdo con la presente invención) se procesa en un tambor, la viscosidad en estado fundido disminuye (es decir, el HLMI aumenta a aproximadamente $2,5 \text{ g/10 min}$.) y el procesamiento en tambores va mucho mejor. Por supuesto, puede mejorarse la procesabilidad de las calidades de polvo de reactor aumentando el HLMI del material de partida, pero entonces las propiedades mecánicas tales como impacto y ESCR disminuirán. Otra desventaja práctica del polvo de reactor

respecto al producto granulado es la producción reducida de la extrusora; el uso de producto granulado hace posible aplicar un 100 % de material virgen.

5 El HDPE granulado es mucho más beneficioso respecto a aspectos de seguridad, salud y medioambiente en comparación con los polvos de reactor de HDPE durante el proceso de moldeo por soplado.

Además, el HDPE granulado tiene una distribución homogénea excelente de aditivos tales como, por ejemplo, estabilizadores en comparación con el polvo de reactor de HDPE.

10 El HDPE granulado producido con los denominados catalizadores de Ziegler-Natta en dos o más reactores de polimerización en serie se usa también en este mercado y estos productos no tienen la desventaja de la procesabilidad como los polvos de reactor descritos anteriormente. Sin embargo, un proceso con dos o más reactores de polimerización en serie es mucho más complicado y requiere mayores costes de inversión. Por tanto, el proceso de reactor único tiene una clara ventaja de coste en comparación con procesos con dos o más reactores de polimerización en serie.

15 Preferentemente, el proceso de polimerización para la preparación de los copolímeros de etileno de acuerdo con la invención tiene lugar por polimerización de etileno en presencia de un catalizador que contiene cromo y flúor soportado en sílice y un promotor que contiene alquilo en el que el catalizador que contiene cromo soportado en sílice no comprende boro.

20 De acuerdo con una realización preferida, la polimerización tiene lugar por polimerización de etileno y al menos un comonomero de olefina que tiene entre tres y diez átomos de carbono por molécula. Más preferentemente, el comonomero tiene entre seis y diez átomos de carbono por molécula.

25 El comonomero preferido es 1-hexeno.

De acuerdo con una realización preferida, el proceso de polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador que contiene cromo.

30 En general, el catalizador que contiene cromo contiene un soporte. Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice. Los soportes de sílice adecuados pueden producirse por diferentes procesos. Los soportes de sílice usados más habitualmente son polvos con propiedades granulares de forma irregular, que pueden usarse como soporte para el catalizador que contiene cromo en el proceso de acuerdo con la presente invención.

35 Otros soportes de sílice se producen mediante técnicas de secado por pulverización que dan como resultado partículas con forma esférica. Estos soportes de sílice denominados de secado por pulverización pueden usarse también como soporte de sílice para el catalizador que contiene cromo en el proceso de acuerdo con la presente invención.

40 Otras partículas de sílice con forma esférica se forman directamente en la primera etapa del proceso de producción de sílice. Estos soportes de sílice denominados microesféricos pueden usarse también como soporte de sílice para el catalizador que contiene cromo según se aplica en el proceso de acuerdo con la presente invención.

45 La sílice puede tener un área superficial (SA) mayor de 200 m²/g y un volumen de poro (PV) mayor de 0,8 cm³/g.

El soporte puede modificarse para incluir cogeles tales como, por ejemplo, sílice-titania o sílice-alúmina y por sustitución de sílice por alúmina o fosfatos de aluminio amorfos. Además, el soporte puede comprender un tergel que se produce mezclando una fuente de cromo con el compuesto de sílice y titania.

50 El catalizador que contiene cromo puede estar dopado también con compuestos químicos que contienen por ejemplo aluminio, titanio, fósforo o flúor, por ejemplo por impregnación de los soportes que contienen cromo porosos con soluciones de tales compuestos. Los compuestos químicos que contienen por ejemplo aluminio, titanio, fósforo o flúor pueden suministrarse también al soporte de sílice junto con el compuesto que contiene cromo.

55 Preferentemente, el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice no modificado que tiene un volumen de poros menor de 1,5 cm³ /g y el área de la superficie específica es de al menos 350 m²/gramo.

60 El catalizador de cromo soportado en sílice es un catalizador que contiene cromo soportado en sílice que también contiene flúor.

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

65 En general, la cantidad de cromo en el catalizador es de al menos 0,5 % en peso.

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

Generalmente, la cantidad de flúor en el catalizador es de al menos 1,0 % en peso.

5 Preferentemente, la cantidad de flúor en el catalizador es de al menos 1,5 % en peso.

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

10 En general, el catalizador se activa antes de aplicarlo en la reacción de polimerización. La activación puede tener lugar en diferentes condiciones. La activación generalmente tiene lugar a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura por encima de 450 °C. La activación puede tener lugar en diferentes atmósferas, por ejemplo en aire seco.

15 De acuerdo con una realización preferida, la activación tiene lugar al menos parcialmente en una atmósfera inerte que preferentemente consiste en nitrógeno. Al mismo tiempo, la temperatura se eleva lentamente. Se ha encontrado que es ventajoso cambiar de la atmósfera de nitrógeno por una atmósfera de aire seco a una temperatura de como máximo 700 °C. El tiempo de activación después de alcanzar la temperatura máxima puede durar de varios minutos a varias horas. Preferentemente, este tiempo de activación es de al menos 1 hora, pero puede ser ventajoso activar durante mucho más tiempo.

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

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

25 Si se usa trietil boro como promotor, en general la concentración de boro en el reactor de polimerización es menor de 0,25 ppm de boro basado en el diluyente.

30 Preferentemente, la concentración es menor de 0,15 ppm de boro y, más preferentemente, la concentración es menor de 0,10 ppm de boro.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la concentración es menor de 0,05 ppm de boro.

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

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

La polimerización tiene lugar en un único reactor.

40 La polimerización puede realizarse mediante un proceso en fase gas o a través de un proceso en suspensión.

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

45 En el caso de que la polimerización tenga lugar sin adición de un comonomero habrá aún pequeñas cantidades de comonomero presentes en el reactor porque, por ejemplo, se sabe que el 1-hexeno se produce *in situ* en las presentes condiciones de proceso. En consecuencia, también sin adición de comonomero, el polímero producido puede contener pequeñas cantidades de unidades de comonomero y, de esta manera, puede considerarse como un copolímero o un terpolímero.

50 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el copolímero de etileno de acuerdo con la invención se obtiene polimerizando etileno y opcionalmente 1-hexeno en un reactor de bucle de suspensión en presencia de un catalizador que contiene cromo y flúor sobre un soporte de sílice y un compuesto de alquil boro.

55 De acuerdo con una realización preferida adicional de la invención, el copolímero de etileno de acuerdo con la invención se obtiene polimerizando etileno y 1-hexeno en un reactor de bucle de suspensión en presencia de un catalizador que contiene cromo y flúor soportado en sílice y trietil boro, en el que el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice que tiene un volumen de poros menor de 1,5 cm³/g y el área superficial específica es de al menos 350 m²/gramo y la cantidad de cromo en el catalizador es de al menos 0,5 % en peso y la cantidad de flúor en el catalizador es de al menos 1,0 % en peso y en el que la concentración de boro es menor de 0,25 ppm de boro basado en el diluyente.

60 Los copolímeros de etileno de acuerdo con la invención pueden combinarse con aditivos tales como, por ejemplo, lubricantes, cargas, estabilizadores, antioxidantes, compatibilizadores y pigmentos. Los aditivos usados para estabilizar los copolímeros pueden ser, por ejemplo, paquetes de aditivos que incluyen fenoles con impedimentos estéricos, fosfitos, antiestáticos y estearatos.

65

Puede usarse un agente antiestático para suprimir el ensuciamiento de la pared del reactor. Los agentes antiestáticos adecuados se divulgan, por ejemplo, en los documentos US4182810 y EP-A-107127. Otros agentes antiestáticos adecuados incluyen, por ejemplo, STASAFE™ de Innospec Active Chemicals.

- 5 El documento JP-A-2006182917 divulga un catalizador de polimerización de cromo fluorado tratado con organoboro producido poniendo en contacto un compuesto de organoboro con un catalizador de cromo fluorado. Este catalizador de polimerización de cromo fluorado tratado con organoboro se aplica como un catalizador durante la polimerización de etileno. El catalizador aplicado en la presente invención es diferente porque el catalizador de cromo soportado en sílice no comprende boro. En el proceso de acuerdo con la presente invención se añade un compuesto de boro al reactor de polimerización que también contiene el catalizador de cromo soportado en sílice mientras que el documento JP-A-2006182917 da a conocer el uso de un catalizador que comprende boro que significa que es necesaria una etapa de reacción extra en la producción de este catalizador y esta etapa de reacción es medioambientalmente peligrosa debido a la manipulación a gran escala del catalizador que contiene Cr⁶⁺. Además, el documento JP-A-2006182917 no divulga tambores de cabeza hermética y una calidad de polietileno específica que tenga las características específicas requeridas en la producción del campo técnico específico de los tambores de cabeza hermética. Los polímeros como los divulgados en la Tabla 1 del documento JP-A-2006182917 son inadecuados para aplicarlos en la producción de tambores de cabeza hermética debido a que la densidad es menor de 946 kg/m³, P_m/M_n es mayor de 17,8 y el valor para el impacto hace que el producto obtenido sea inadecuado para aplicarlo en aplicaciones de tambor de cabeza hermética. El documento JP-A-2006182917 no divulga y no da ninguna indicación de un polímero de etileno granulado que tenga características específicas como una densidad > 954 kg/m³ y ≤ 959 kg/m³, un índice de fusión de alta carga (HLMI) ≥ 1,7 g/10 min y ≤ 10 g/10 min, y una resistencia al impacto Izod (-30 °C) ≥ 40 kJ/m² y ≤ 90 kJ/m², un módulo de endurecimiento por deformación ≥ 10 y ≤ 25 MPa y P_m/M_n ≥ 8 y ≤ 17 será adecuado para usarlo en aplicaciones de tambor de cabeza hermética.
- 25 La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos I-III y Ejemplos Comparativos A-B

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

- 30
- El índice de fusión de alta carga (HLMI) del polietileno se midió de acuerdo con ISO 1133 en gránulos a 190 °C con un peso de ensayo de 21,6 kg.
 - La densidad del polietileno se midió de acuerdo con ISO 1183 (con una etapa de recocado adicional) (30 minutos de ebullición y enfriamiento en agua).
 - 35 - El módulo de endurecimiento por deformación es una medida de la resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental del polietileno de alta densidad. El módulo de endurecimiento por deformación del polietileno se mide por el método descrito por Kurelec et al. en Elsevier, Polymer 46 (2005) pág. 6369-6379. Las mediciones de ESCR mediante el ensayo de la muestra en un entorno de tensioactivo no iónico a temperaturas elevadas hasta fallo es un método de ensayo que ha sido aceptado por el mercado del moldeo por soplado durante décadas. Las principales desventajas de este método son el largo tiempo antes de que ocurra un fallo y la desviación relativamente alta en la reproducibilidad. Un método de ensayo más elegante que supera estas desventajas es el método ESCR de acuerdo con un ensayo de tracción convencional, en el cual el módulo de endurecimiento por deformación se calcula a partir de la curva de tensión verdadera-deformación verdadera (TS-TS). El módulo de endurecimiento por deformación es una propiedad intrínseca del material en el que no se necesita tensioactivo para tiempos de fallo acelerados. L. Kurelec et al. han probado en dicho artículo que el módulo de endurecimiento por deformación se correlaciona perfectamente con los datos de ESCR obtenidos por el método del entorno de tensioactivo. En la Tabla 2 (pág. 6375) se recogen los datos del ESCR y el módulo de endurecimiento por deformación (< Gp>) de algunas calidades de HDPE Cr y calidades de HDPE bimodal (tanto con C₄ y C₆ como con comonomeros) y se representan unos frente a los otros (Figura 10, pág. 6377). Muestra una correlación muy buena (Rcuadrado=0,90) en un intervalo de módulo de endurecimiento por deformación entre 10 y 35 MPa. El método de ensayo como se ha descrito puede llevarlo a cabo fácilmente un experto en la materia. La preparación de la muestra y las mediciones se describen en los capítulos 2.3.1, y 2.3.2. de este artículo. La correlación observada (Figura 10) está basada en mediciones de tracción a T=80 °C. El módulo de endurecimiento por deformación < Gp> puede calcularse como se da en el capítulo 2.3.3. (tratamiento de datos)
 - 40 del artículo.
 - 45 - Las propiedades de impacto se midieron a -30 °C de acuerdo con Izod (ISO 180 tipo A) en barras, cortadas a partir de placas prensadas.
 - La polidispersidad del polietileno se define como P_m/M_n. Se determinaron P_m y M_n por medición por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Véanse las páginas 242-244 de "Handbook of Polyethylene, structure, properties and applications" (por Andrew Peacock, Dekker, Nueva York, 2000)
 - 50 - La dilatación del polietileno se midió de acuerdo con ISO 11443. Las mediciones se realizaron a una tasa de 1600 s⁻¹. Cada medición se repitió seis veces. Para cálculos de dilatación se usaron las siguientes fórmulas:

La relación de dilatación se define de la siguiente manera:

65

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

en la que

- 5 SR = relación de dilatación
 D_{extruido} = diámetro de extruido justo debajo de la boquilla del troquel [mm]
 D_{capilar} = diámetro del capilar [1,00 mm]
 n = número de experimentos

10 La dilatación se calcula adicionalmente usando la fórmula: Dilatación = $(SR)^2 - 1$.

Ejemplo I

15 Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno en un reactor CSTR de 5 l lleno de líquido, operado continuamente, en isobutano a 4,6 MPa en presencia de un catalizador de cromo soportado sobre sílice granular que tenía un tamaño de poro de 1,25 cm³/g, un D_{50} de 50 micrómetros y un área superficial de 460 m²/g. El catalizador contenía un 1,1 % en peso de cromo y un 1,8 % en peso de flúor.

20 Este catalizador se activó en un lecho de fluido en aire seco (contenido de agua menor de 1 ppm) a 600 °C durante 5 horas. Durante el procedimiento de activación se usó nitrógeno en lugar de aire a temperaturas por debajo de 320 °C.

Se usó trietil boro (TEB) como un promotor.

25 Se alimentaron continuamente al reactor isobutano (2,81 kg/h), etileno (1,26 kg/h), 1-hexeno (2 g/h) e hidrógeno (0,21 g/h) a 102 °C. Se alimentó también continuamente TEB al reactor en una cantidad tal que la concentración de boro en el isobutano era de 0,08 ppm.

30 La alimentación de catalizador al reactor se controló para mantener una concentración de etileno constante en el reactor de 10,1 % en moles. La producción de polietileno fue de 1,0 kg/h.

La actividad del catalizador era de 3500 g de polietileno por g de catalizador.

35 Después de la estabilización, el polvo del reactor de polímero se granuló en una extrusora de doble tornillo.

Los gránulos de polietileno tenían las siguientes características:

- 40 - densidad: 956,6 kg/m³
 - módulo de endurecimiento por deformación: 15,4 MPa
 - índice de fusión de alta carga: 2,2 g/10 min.
 - impacto Izod (-30 °C): 61,1 kJ/m²
 - dilatación 1600 s⁻¹: 2,72
 - P_m/M_n : 15,7

45 Ejemplo II

Se polimerizó etileno de acuerdo con el Ejemplo I excepto que no se dosificó 1-hexeno al reactor. En estas condiciones, se produjo una pequeña cantidad de 1-hexeno *in situ* que dio como resultado una concentración de 1-hexeno en el reactor de 0,003 % en moles.

50 Se alimentaron continuamente al reactor isobutano (2,97 kg/h), etileno (0,95 kg/h) e hidrógeno (0,21 g/h) a 102 °C. Se alimentó también continuamente TEB al reactor en una cantidad tal que la concentración de boro en el isobutano era de 0,08 ppm.

55 La alimentación de catalizador al reactor se controló para mantener una concentración de etileno constante en el reactor de 9,6 % en moles. La producción de polietileno fue de 0,72 kg/h.

La actividad del catalizador fue de 3800 g de polietileno por g de catalizador.

60 Después de la estabilización, el polvo de polímero se granuló en una extrusora de doble tornillo. Los gránulos de polietileno tenían las siguientes características:

- densidad: 957,5 kg/m³
 - módulo de endurecimiento por deformación: 14,4 MPa
 - índice de fusión de alta carga: 2,2 g/10 min.
 - impacto Izod (-30 °C): 61,3 kJ/m²
- 5
- dilatación 1600 s⁻¹: 2,46
 - P_m/M_n: 14,3

Ejemplo III

10 Se copolimerizaron etileno y 1-hexeno en un reactor CSTR de 5 l lleno de líquido, operado continuamente, en isobutano a 4,6 MPa en presencia de un catalizador de cromo soportado sobre una sílice secada por pulverización que tenía volumen de poro de 1,24 cm³/g, y un área superficial de 440 m²/g. El catalizador contenía un 1,1 % en peso de cromo y un 1,72 % en peso de flúor.

15 Este catalizador se activó en un lecho fluido en aire seco (contenido de agua menor de 1 ppm) a 600 °C durante 5 horas. Durante el procedimiento de activación se usó nitrógeno en lugar de aire a temperaturas por debajo de 320 °C.

Se usó trietil boro (TEB) como un promotor.

20 Se alimentaron continuamente al reactor isobutano (2,85 kg/h), etileno (1,27 kg/h), 1-hexeno (1,5 g/h) e hidrógeno (0,22 g/h) al reactor a 100 °C. Se alimentó también continuamente TEB al reactor en una cantidad tal que la concentración de boro en el isobutano era de 0,027 ppm.

25 La alimentación de catalizador al reactor se controló para mantener una concentración de etileno constante en el reactor del 9,65 % en moles. La producción de polietileno fue de 1,0 kg/h.

La actividad del catalizador fue de 2060 g de polietileno por g de catalizador.

30 Después de la estabilización, el polvo del reactor de polímero se granuló en una extrusora de doble tornillo.

Los gránulos de polietileno tenían las siguientes características:

- densidad: 955,7 kg/m³
 - módulo de endurecimiento por deformación: 17,1 MPa
 - índice de fusión de alta carga: 2,11 g/10 min.
 - impacto Izod (-30 °C): 66,2 kJ/m²
- 35
- dilatación 1600 s⁻¹: 2,2
 - P_m/M_n: 11,7
- 40

45 En la Tabla 1 los polietilenos de acuerdo con los Ejemplos I-III se comparan con Lupolen 5261 ZHI de BASSELL (Ejemplo Comparativo A) y HDPE 56020 S de TOTAL Petrochemicals (Ejemplo Comparativo B). Las calidades de HDPE comparativas se aplican comercialmente durante la producción de tambores de cabeza hermética. Los ejemplos muestran que los productos granulados de acuerdo con los Ejemplos I-III tienen una combinación de propiedades mejorada que consiste en mayor densidad (tenacidad y apilabilidad), una mejor procesabilidad (mayor HLMI) y mejor equilibrio impacto/ESCR que los polvos de reactor de los Ejemplos Comparativos A-B. Las propiedades son excelentes para el uso de estos polímeros en el campo técnico de las aplicaciones de tambor de cabeza hermética.

50

Tabla 1

	<i>Ejemplo I</i>	<i>Ejemplo II</i>	<i>Ejemplo III</i>	<i>Ejemplo comparativo A</i>	<i>Ejemplo comparativo B</i>
<i>Forma física</i>	Gránulos	Gránulos	Gránulos	Polvo de reactor	Polvo de reactor
<i>Densidad (kg/m³)</i>	956,6	957,5	955,7	954	952
<i>HLMI (g/10 min.)</i>	2,2	2,2	2,1	2,0	2,1
<i>HLMI después de la etapa de moldeo por soplado (g/10 min.)</i>	> 2,2	> 2,2	> 2,1	1,8	< 2,1
<i>Impacto -30 °C (kJ/m²)</i>	61,1	61,3	66,2	62	60
<i>Módulo de endurecimiento por deformación (MPa)</i>	15,4	14,4	17,1	17	15
<i>P_m/M_n</i>	15,7	14,3	11,7	11,4	12,0

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno granulado que tiene
 - 5 ▪ una densidad $> 954 \text{ kg/m}^3$ y $\leq 959 \text{ kg/m}^3$ (de acuerdo con ISO 1183)
 - un índice de fusión de alta carga $\geq 1,7 \text{ g/10 min}$ y $\leq 10 \text{ g/10 min}$ (de acuerdo con ISO 1133; $190 \text{ }^\circ\text{C}$; $21,6 \text{ kg}$)
 - una resistencia al impacto Izod ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) $\geq 40 \text{ kJ/m}^2$ y $\leq 90 \text{ kJ/m}^2$ (de acuerdo con ISO 180/A) y
 - $P_m / M_n \geq 8$ y ≤ 17 (de acuerdo con la cromatografía de exclusión por tamaño).
- 10 2. Un polímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la densidad es $\geq 955 \text{ kg/m}^3$.
3. Un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado por que el índice de fusión de alta carga es $\geq 1,9 \text{ g/10 min}$ y $\leq 5 \text{ g/10 min}$.
- 15 4. Un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que la resistencia al impacto Izod ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) $\geq 45 \text{ kJ/m}^2$.
5. Un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que el módulo de endurecimiento por deformación es ≥ 10 y ≤ 25 (de acuerdo con el método que se describe en Elsevier, Polymer 46 (2005) 6369-6379).
- 20 6. Un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que $P_m/M_n \geq 9$ y ≤ 16 .
- 25 7. Un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que la dilatación a 1600 s^{-1} es ≤ 4 (de acuerdo con ISO 11443).
8. Un proceso de polimerización para la preparación de un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que la polimerización tiene lugar por polimerización de etileno en presencia de un catalizador que contiene cromo y flúor soportado en sílice y un promotor que contiene alquilo, en el que el catalizador de cromo soportado en sílice no comprende boro.
- 30 9. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la polimerización tiene lugar por polimerización de etileno y al menos un comonómero de olefina que tiene entre tres y diez átomos de carbono por molécula.
- 35 10. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9 caracterizado por que el comonómero es 1-hexeno.
- 40 11. Un proceso de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, caracterizado por que el promotor que contiene alquilo es un compuesto de alquil boro.
12. Una polimerización de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que el compuesto de alquil boro es trietil boro.
- 45 13. Un proceso de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, caracterizado por que la polimerización tiene lugar en un reactor de bucle en suspensión.
- 50 14. Un proceso de polimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-13, caracterizado por que la polimerización tiene lugar por polimerización de etileno y 1-hexeno en un reactor de bucle de suspensión en presencia de un catalizador que contiene cromo y flúor soportado en sílice y trietil boro, en el que el catalizador que contiene cromo soportado en sílice es un catalizador de cromo soportado en sílice que tiene un volumen de poros menor de $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un área superficial específica de al menos $350 \text{ m}^2/\text{gramo}$, en el que la cantidad de cromo en el catalizador es de al menos $0,5 \%$ en peso y la cantidad de flúor en el catalizador es de al menos $1,0 \%$ en peso, y en el que la concentración de boro es menor de $0,25 \text{ ppm}$ de boro basado en el diluyente.
- 55 15. Un tambor de cabeza hermética producido con un polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 o un tambor de cabeza hermética producido con un polímero de etileno obtenido con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-14.