

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 403**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010** **E 10706402 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2401306**

54 Título: **Película de polietileno con propiedades de barrera mejoradas y métodos para fabricar la misma**

30 Prioridad:

27.02.2009 US 394651

27.02.2009 US 394636

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

14.10.2016

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)

10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

SUKHADIA, ASHISH, M.;
MCDANIEL, MAX, P.;
CYMBALUK, TED, H.;
KRISHNASWAMY, RAJENDRA, K. y
SZMUTO, LAWRENCE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 586 403 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

Película de polietileno con propiedades de barrera mejoradas y métodos para fabricar la misma

La presente descripción se refiere a resina de polietileno (PE). Más específicamente, la presente descripción se refiere a métodos para preparar catalizadores de polimerización que producen resina de PE, la resina de PE producida de este modo y sus aplicaciones.

ANTECEDENTES

Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para preparar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad, y bajo coste. Uno de los productos más valiosos son las películas plásticas. En particular, el PE es uno de los polímeros de mayor volumen consumido en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece altas prestaciones en relación con otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio, metal o papel. Las películas plásticas tales como películas de PE son usadas principalmente en aplicaciones de envasado, pero también encuentran utilidad en los campos agrícola, médico y de la ingeniería.

Las películas de PE se fabrican en diversas calidades que se diferencian usualmente en la densidad del polímero, de tal modo que las películas de PE pueden ser designadas, por ejemplo, como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), en donde cada intervalo de densidades tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular.

A pesar de las muchas características posibles del PE, el producto de película permanece permeable a gases tales como oxígeno o dióxido de carbono y/o humedad (por ejemplo, agua). De este modo, sería deseable desarrollar un producto de película de PE que muestre propiedades de barrera mejoradas

El documento de patente WO 01/70828 describe una resina con MVTR mejorada preparada con catalizador de Cr/Si/Ti con más adición de titanio en una etapa posterior.

SUMARIO

Se describe en la presente memoria una resina polimérica con una densidad superior a 0,960 g/cm³, un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, una viscosidad a cizalladura cero de 1x 10⁴ Pa.s a 1 x 10⁵ Pa.s, un parámetro de cizalladura recuperable de 220 a 370, y un parámetro de CY-a de 0,155 a 0,200, en la que la resina comprende polietileno.

Además se describe en la presente memoria un método que comprende (a) proporcionar un catalizador que comprende cromo y un soporte con un volumen de poros de 1,7 ml/g a 3,5 ml/g y una superficie de 450 m²/g a 700 m²/g, (b) oxidar el catalizador a una temperatura de 500 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 12 horas en una atmósfera oxidante que comprende de 5% molar a 100% molar de oxígeno para formar un catalizador oxidado, (c) reducir el catalizador oxidado a una temperatura de 700 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 12 horas en una atmósfera reductora que comprende de 5% molar a 100% molar de dióxido de carbono para formar un catalizador oxidado reducido, (d) oxidar el catalizador oxidado reducido a una temperatura de 500 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 10 horas en una atmósfera oxidante que comprende de 5% molar a 100% molar de oxígeno para formar un catalizador activado, (e) poner en contacto el catalizador activado con una olefina en condiciones adecuadas para formar una olefina, y (f) recuperar la poliolefina, en el que la poliolefina tiene una densidad superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, en el que la olefina comprende etileno y la poliolefina comprende polietileno.

Además se describe en la presente memoria un método que comprende (a) proporcionar un catalizador que comprende cromo y un soporte con un volumen de poros de 1,7 ml/g a 3,5 ml/g y una superficie de 450 m²/g a 700 m²/g, (b) oxidar el catalizador para formar un catalizador oxidado, (c) reducir el catalizador oxidado para formar un catalizador oxidado reducido, (d) oxidar el catalizador oxidado reducido para formar un catalizador activado, (e) poner en contacto el catalizador activado con una olefina en condiciones adecuadas para formar una poliolefina, y (f) recuperar la poliolefina, en el que la poliolefina tiene una densidad superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, en el que la olefina comprende etileno y la poliolefina comprende polietileno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En el método de la invención, la composición de catalizador comprende un compuesto de cromo soportado. Las composiciones de catalizador de esta descripción pueden funcionar como catalizadores de polimerización que producen polímeros (PE) que muestran características deseables de barrera y/o de elaboración. Tal catalizador y composiciones de polímeros se describen en detalle en la presente memoria.

En la invención, la composición de catalizador comprende un soporte. El soporte puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, sílice-óxido de titanio, alúmina-óxido de titanio, aluminofosfatos, óxido de magnesio, óxido de circonio, sílice-óxido de circonio, alúmina-óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de cerio-óxido de circonio, arcilla, zeolitas, o sus combinaciones. En una realización, el soporte comprende sílice, que está presente en una cantidad superior a 50 por

ciento en peso (% en peso) de sílice por peso total del soporte, alternativamente superior a 80% en peso, alternativamente superior a 90% en peso, alternativamente superior a 95, 96, 97, 98, 99, 99,5 o 99,8% en peso. En una realización alternativa, el soporte comprende sílice-óxido de titanio, que está presente en una cantidad superior a 50 por ciento en peso (% en peso) de sílice-óxido de titanio por peso total del soporte, alternativamente superior a 80% en peso, alternativamente superior a 90% en peso, alternativamente superior a 95, 96, 97, 98, 99, 99,5 o 99,8% en peso. El soporte puede incluir componentes adicionales que no afecten negativamente al sistema de catalizador, tales como óxido de circonio, alúmina, óxido de boro, óxido de torio, óxido de magnesio, o sus mezclas.

El soporte se caracteriza además por una superficie y volumen de poros eficaces para proporcionar un catalizador activo. La superficie del soporte varía de 450 m²/g a 700 m²/g, o de 480 m²/g a 600 m²/g. El volumen de poros del soporte varía de 1,7 mililitros por gramo (ml/g) a 3,5 ml/g, alternativamente de 1,8 ml/g a 3,0 ml/g, o de 2,0 ml/g a 3,0 ml/g. Además, el soporte puede tener un tamaño medio de partículas en el intervalo de 5 µm to 500 µm, alternativamente de 20 µm a 250 µm, o de 30 µm a 150 µm.

El soporte (por ejemplo, sílice) puede estar presente en el sistema de catalizador en cantidades de 50% en peso a 99% en peso de soporte en peso del sistema de catalizador, alternativamente de 75% en peso a 99% en peso, alternativamente de 80% en peso a 95% en peso, alternativamente de 85% en peso a 95% en peso, alternativamente de 90% en peso a 95% en peso. En la presente memoria el porcentaje de soporte hace referencia al tanto por ciento en peso final de soporte asociado al catalizador por el peso total del catalizador después de todas las etapas de elaboración.

En la invención, la composición de catalizador comprende cromo. El cromo puede introducirse en la composición de catalizador por medio del contacto de uno o más de los otros componentes del sistema de catalizador (por ejemplo, soporte de sílice) con un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede comprender un compuesto de cromo hidrosoluble o un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos. Los ejemplos de compuestos de cromo hidrosolubles incluyen trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo o sus combinaciones. Los ejemplos de compuestos de cromo solubles en hidrocarburos incluyen cromato de butilo terciario, un compuesto diarénico de cromo (0), bis(ciclopentadienil) cromo (II), acetilacetato de cromo (III), o sus combinaciones. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III), un compuesto de cromo (VI), o sus combinaciones. Los compuestos adecuados de cromo (III) incluyen, pero no están limitados a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroliduros de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o sus combinaciones. Los compuestos específicos de cromo (III) incluyen, pero no están limitados a, isooctanato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroliduro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III), o sus combinaciones. Los compuestos adecuados de cromo (II) incluyen, pero no están limitados a, fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroliduro(s) de cromo (II), sulfato cromoso, o sus combinaciones. Los ejemplos de otros compuestos que contienen cromo adecuados incluyen cromato de butilo terciario en un hidrocarburo líquido; trióxido de cromo en agua o acetonitrilo; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo de valencia cero tales como complejos de cromo con enlace pi, por ejemplo, dicumeno cromo y dibenceno cromo en un hidrocarburo; o sus combinaciones. Los complejos de cromo con enlace pi se describen en la patente de EE.UU. No. 3.976.632.

La cantidad de cromo presente en la composición de catalizador puede variar de 0,01% en peso a 10% en peso de cromo de la composición de catalizador, alternativamente de 0,2% en peso a 1,5% en peso de cromo, alternativamente de 0,5% en peso a 1,1% en peso de cromo. En la presente memoria el porcentaje de cromo hace referencia al tanto por ciento en peso final de cromo asociado a la composición de catalizador por el peso total de la composición de catalizador después de todas las etapas de elaboración.

En una realización, la composición de catalizador comprende titanio. El titanio puede introducirse en la composición de catalizador por medio del contacto de uno o más de los otros componentes del sistema de catalizador (por ejemplo, el soporte de sílice antes y/o después del contacto con el compuesto que contiene cromo) con un compuesto que contiene titanio. Alternativamente, el compuesto que contiene cromo y el compuesto que contiene titanio pueden introducirse conjuntamente en la composición de catalizador por contacto con uno o más de los otros componentes de la composición de catalizador (por ejemplo, el soporte tal como sílice). El compuesto que contiene titanio puede comprender un compuesto de titanio hidrosoluble o un compuesto de titanio soluble en hidrocarburos. Ejemplos no limitantes de compuestos que contienen Ti adecuados incluyen TiOSO₄, tetraisopropóxido de titanio, TiCl₄, TiCl₃, Ti(SO₄)₃, peroxocomplejo de titanio, acetilacetato de titanio, oxalato de titanio y sus combinaciones. Tales compuestos pueden ponerse en contacto con un soporte mediante cualquier técnica adecuada para proporcionar un porcentaje de titanio, desde 0% en peso hasta 8% en peso de titanio, alternativamente desde 1% en peso hasta 7% en peso de titanio, alternativamente desde 2% en peso hasta 5% en peso. En la presente memoria el porcentaje de titanio hace referencia al porcentaje en peso final de titanio asociado al catalizador por el peso total del catalizador después de todas las etapas de elaboración.

El soporte que contiene cromo puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte, ambos tipos descritos previamente en la presente memoria. En una realización, el soporte consiste esencialmente en sílice, y el soporte que contiene cromo puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y sílice para

5 formar un soporte de Cr-sílice. En otra realización, el soporte que contiene cromo puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte que comprende sílice-óxido de titanio para formar un soporte de Cr/sílice-óxido de titanio. En aún otra realización, el soporte comprende sílice, y el precursor del catalizador se prepara poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo, un compuesto que contiene titanio y la sílice, para formar un soporte de Cr/Ti-sílice. En otra realización, la sílice y el óxido de cromo (III), o la sílice y el óxido de cromo (III) y el óxido de titanio se preparan por cogelificación o coprecipitación.

10 El compuesto que contiene cromo y el soporte pueden ponerse en contacto usando cualquier metodología adecuada. Los ejemplos de técnicas de contacto adecuadas incluyen, sin limitación, intercambio iónico, impregnación a humedad incipiente, llenado de poros, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, revestimiento por fusión, cogelificación, mezclado en seco, o sus combinaciones. El material resultante se designa como un soporte de Cr. De aquí en adelante, a menos que se indique de otra manera, la descripción se enfocará en el uso de un soporte de Cr que puede referirse a un soporte de Cr-sílice, un soporte de Cr/Ti-sílice, un soporte de Cr/sílice-óxido de titanio, o sus combinaciones.

15 En algunas realizaciones, después del contacto de los componentes (es decir, un compuesto que contiene cromo y soporte), el soporte de Cr puede lavarse y/o secarse para retirar cualquier disolvente usado durante la impregnación del metal. El secado puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas de 25°C a 300°C, alternativamente de 50°C a 200°C, alternativamente de 80°C a 150°C, y durante un tiempo de 0,1 min a 10 horas, alternativamente de 0,2 min a 5 horas, alternativamente de 30 min a 1 hora.

20 En otra realización, un método para preparar un precursor de catalizador comprende poner en contacto el soporte con un compuesto que comprende titanio y un compuesto que comprende cromo, para formar una sílice metalizada. El contacto del soporte con el compuesto que contiene titanio y el compuesto que contiene cromo puede ser simultáneo; alternativamente, el contacto puede llevarse a cabo secuencialmente (por ejemplo, Ti seguido de Cr o viceversa). El compuesto que contiene titanio y el compuesto que contiene cromo pueden ser de los tipos descritos previamente en la presente memoria, y pueden introducirse en el soporte usando las técnicas de contacto descritas también previamente en la presente memoria. La sílice metalizada puede secarse para retirar el disolvente a temperaturas que varían de 25°C a 25 300°C, alternativamente de 50°C a 200°C, alternativamente de 80°C a 150°C, y durante un tiempo de 0,1 min a 10 horas, alternativamente de 0,2 min a 5 horas, alternativamente de 30 min a 1 hora.

En la invención, el precursor del catalizador (es decir., Cr-soporte) es activado para producir un catalizador. En una realización, un método para activar el precursor del catalizador comprende calentar el precursor del catalizador a una temperatura en el intervalo de 500°C a 900°C, alternativamente de 700°C a 900°C, o alternativamente de 800°C a 900°C. De aquí en adelante, la temperatura puede aumentarse usando cualquier técnica adecuada. En una realización, la temperatura puede aumentarse a una velocidad de 0,1 °C/min a 10 °C/min, alternativamente de 1 °C/min a 5 °C/min, alternativamente de 2 °C/min a 4 °C/min. El calentamiento del precursor del catalizador puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante. La atmósfera oxidante puede comprender oxígeno, aire, o sus combinaciones. En una realización, la atmósfera oxidante contiene oxígeno en una cantidad desde 5% en moles (% molar) hasta 100% molar, alternativamente desde 10% molar hasta 50% molar, o alternativamente desde 15% molar hasta 25% molar. El precursor del catalizador puede someterse a calentamiento en una atmósfera oxidante como se ha descrito, durante un periodo de tiempo desde 1 hora hasta 12 horas, o alternativamente desde 2 horas hasta 6 horas, o alternativamente desde 2 horas hasta 4 horas. El material resultante se denomina precursor del catalizador oxidado.

40 El método de activación de un precursor del catalizador del tipo descrito en la presente memoria puede comprender además calentar el precursor del catalizador oxidado a una temperatura en el intervalo de 500°C a 900°C, o alternativamente de 700°C a 900°C, o alternativamente de 800°C a 900°C. El calentamiento del precursor del catalizador oxidado puede llevarse a cabo en una atmósfera reductora. En algunas realizaciones, el entorno reductor se establece purgando en primer lugar la atmósfera oxidante con un gas inerte. Los ejemplos de gases inertes adecuados para usar en esta descripción incluyen nitrógeno, helio y dióxido de carbono. El precursor del catalizador oxidado puede someterse luego a un gas reductor tal como por ejemplo monóxido de carbono. En una realización, el gas reductor contiene monóxido de carbono en un intervalo de 5% molar a 100% molar, alternativamente de 5% molar a 50% molar o alternativamente de 10% molar a 25% molar. El gas reductor puede ponerse en contacto con el precursor del catalizador oxidado durante un periodo de tiempo de 1 hora a 12 horas, o alternativamente de 2 horas a 6 horas, o alternativamente de 2 horas a 4 horas. Después del contacto con un gas reductor, el material resultante se denomina como un precursor de catalizador oxidado-reducido.

50 El método de activación de un precursor de catalizador del tipo descrito en la presente memoria comprende además oxidar el precursor del catalizador oxidado reducido para formar un catalizador. El precursor del catalizador oxidado-reducido puede calentarse a una temperatura en el intervalo de 500°C a 900°C, o alternativamente de 500°C a 800°C, o alternativamente de 550°C a 750°C. El calentamiento del precursor del catalizador oxidado reducido puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante. La atmósfera oxidante puede ser del tipo descrito previamente en la presente memoria, con un porcentaje en moles de oxígeno en los intervalos descritos también previamente en la presente memoria. El precursor del catalizador oxidado reducido puede someterse a una atmósfera oxidante durante un periodo de tiempo desde 1 hora hasta 10 horas, o alternativamente desde 2 horas hasta 5 horas, o alternativamente desde 2 horas hasta 4 horas. El material resultante es un catalizador que puede funcionar en la polimerización de monómeros (por ejemplo, alfa-olefinas), para producir un material polimérico (por ejemplo, PE). Por ejemplo, un catalizador preparado como se describe en la presente memoria puede funcionar como un catalizador de polimerización que puede contener a menos una parte del cromo total

como Cr(VI). Sin desear quedar ligado a ninguna teoría, el catalizador de polimerización puede tener metales (es decir, Cr(VI)) que experimentan una reacción con un monómero (por ejemplo, alfa-olefina), para generar cromo divalente Cr(II), que puede servir como el sitio activo para la polimerización de una alfa-olefina. De aquí en adelante, los catalizadores preparados como se describe en la presente memoria se denominan catalizadores oxidados reducidos oxidados (OROC).

5 Los catalizadores para polimerización de la presente descripción (OROC) pueden ser adecuados para diversos métodos de polimerización de alfa-olefinas conocidos en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de alfa-olefinas (por ejemplo, etileno) para producir homopolímeros o copolímeros. Se hace referencia a tales homopolímeros y copolímeros como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen a los
10 que se puede hacer referencia como reactores discontinuos, en suspensión, de fase gaseosa, en disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o
15 continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia
20 que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización hasta el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Como alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para una polimerización continua. Los sistemas reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no está limitada a, reactores de bucle múltiples,
25 reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle o de gas, reactores de alta presión múltiples, o una combinación de reactores de alta presión de bucle y/o de gas. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se puede alimentar continuamente monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede evaporarse rápidamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden diluyente, monómero y/o comonómero. Se
30 pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero sin estar limitadas a, evaporación rápida, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un procedimiento de polimerización (también conocido como procedimiento de formación de partículas), por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

40 Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero sin estar limitados a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno descrita en la patente de
45 EE.UU. No. 5.455.314.

Según aún otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidizado y volverse a reciclar hacia el reactor. Simultáneamente, se
50 puede extraer producto polimérico del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta a una segunda zona de polimerización un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.
55

Conforme a aún otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. Se puede
60

emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según aún otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Las condiciones que son controladas para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, ésta incluye de 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6894,8 kPa (1000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa es habitualmente de 1379 kPa a 3447,4 kPa (200 - 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo generalmente a 137895 – 517106,8 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que aparece a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

En una realización, se emplea un procedimiento de polimerización en suspensión en el que el catalizador se suspende en un medio orgánico inerte y se agita para mantenerlo en suspensión a lo largo de todo el procedimiento de polimerización. El medio orgánico puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo, un hidrocarburo cíclico o un aromático. Para la producción de polímeros de etileno, el procedimiento de polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en una zona de reacción a una temperatura de 50 °C to 110 °C y a una presión en el intervalo de 689,5 kPa a 4826,3 kPa (100 psia a 700 psia) o superior. Al menos un monómero se coloca en la fase líquida de la suspensión en la que se suspende el catalizador, proporcionando de este modo el contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad y la productividad del catalizador son relativamente altas. Como se emplea en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado.

La concentración de los diversos reaccionantes puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto para uso final propuesto se formará mediante la resina, y el método para formar el producto determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado fundido, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donantes de electrones ayudan a producir estas propiedades de las resinas. Se usa el comonómero para controlar la densidad del producto. Se usa el hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar cocatalizadores para alquilar, depurar venenos y controlar el peso molecular. Se pueden usar modificadores para controlar propiedades del producto y donadores de electrones para afectar a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos debe reducirse al mínimo porque los venenos tienen un impacto en las reacciones y propiedades del producto.

Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores para proporcionar una mejor elaboración durante la fabricación y las propiedades deseadas del producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes antideslizantes, agentes de separación "antiblocks", agentes de pegajosidad, antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; coadyuvantes de elaboración tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como piroretardantes, antiestáticos, limpiadores, absorbentes, mejoradores del olor y agentes de degradación.

En la invención, se usa un OROC en la polimerización de etileno a polietileno. Los polímeros tales como el polietileno

pueden prepararse del modo que se ha descrito previamente en la presente memoria.

En la invención, una composición polimérica (polietileno) producida usando un OROC se caracteriza por una densidad igual o superior a 0,960 gramos por centímetro cúbico (g/cm³), alternativamente igual o superior a 0,962 g/cm³, o alternativamente igual o superior a 0,963 g/cm³.

- 5 En la invención, una composición de polímero (polietileno) producida usando un OROC tiene un índice de fusión, MI, en el intervalo de 1,3 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 2,8 g/10 min, alternativamente de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min, o alternativamente de 1,7 g/10 min a 2,2 g/10 min. El índice de fusión (MI) hace referencia a la cantidad de un polímero que puede hacerse pasar a través de un orificio de un reómetro de extrusión de 0,21 cm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190°C, determinado de acuerdo a la norma ASTM D 1238.
- 10 En la invención, una composición de polímero (polietileno) producido usando un OROC tiene un parámetro de deformación de cizalladura recuperable (RSP) en el intervalo de 220 a 370, alternativamente de 250 a 350, o alternativamente de 270 a 330. Una medida cuantitativa de las diferencias reológicas entre diversas resinas poliméricas es la estimación del RSP. La deformación de cizalladura recuperable para un material similar al caucho se define mediante la ecuación (1):

$$RSP = \frac{N_1}{2\tau} \quad (1)$$

- 15 en la que N_1 es la primera diferencia de tensión normal y τ es la tensión de cizalladura. Los detalles de la significación e interpretación de la ecuación (1) pueden encontrarse en: J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990). A bajas frecuencias, la cizalladura recuperable puede aproximarse mediante la ecuación (2):

$$RSP \approx \frac{G'}{\omega \cdot |\eta^*|} \quad (2)$$

- 20 donde G' representa la parte elástica del módulo de cizalladura dinámico, mientras que $|\eta^*|$ y ω representan las magnitudes de la correspondiente viscosidad compleja (usando la regla de Cox-Merz) y la frecuencia, respectivamente. Aplicando esta aproximación en el intervalo de bajas frecuencias (por ejemplo, $\omega = 0,03 \text{ s}^{-1}$), los valores de RSP para pueden obtenerse para una resina. Los valores de RSP presentados en esta descripción se obtienen como se ha descrito anteriormente usando la ecuación (2), y se multiplican por un factor constante de 1000.

- 25 En la invención, una composición de polímero (polietileno) producida usando un OROC tiene un parámetro de Carreau Yasuda 'a', CY-a, en el intervalo de 0,155 a 0,200, alternativamente de 0,160 a 0,190, o alternativamente de 0,165 a 0,185. El parámetro de Carreau Yasuda 'a' (CY-a) se define como el parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento de tipo Newtoniano y de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es una función de la estructura molecular o arquitectura de la resina. El parámetro de CY-a puede obtenerse asumiendo la regla de Cox-Merz, y calcularse ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatorios, dinámicos y lineales-viscoelásticos con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa mediante la ecuación (3):

$$35 \quad E = E_o \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

en la que

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalladura (1/s)

a = parámetro de amplitud reológica

- 40 T_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la situación en el tiempo de la región de transición]

E_o = viscosidad a cizalladura cero (Pa·s) [define el plateau Newtoniano]

n = constante de ley potencial [define la pendiente final de la región de alta cizalladura]

Para facilitar el ajuste al modelo, la constante de ley potencial n se mantiene a un valor constante. Se pueden encontrar detalles de la significación e interpretación del modelo CY y parámetros derivados en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

En la invención, una composición de polímero (polietileno) producida usando un OROC tiene una viscosidad a cizalladura cero (E_0), definida por la ecuación (3), en el intervalo de 1×10^4 pascuales-segundo (Pa·s) a 1×10^5 Pa·s, alternativamente de 1×10^4 Pa·s a 8×10^4 Pa·s, o alternativamente de 2×10^4 Pa·s a 6×10^4 Pa·s. La viscosidad a cizalladura cero hace referencia a la viscosidad de la composición polimérica a una velocidad de cizalladura cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para fundidos poliméricos, la velocidad a cizalladura cero es a menudo un indicador útil de los atributos de elaboración tales como la resistencia del fundido en moldeo por soplado y tecnologías de espumas y estabilidad de las burbujas en soplado de películas. Cuanto mayor sea la viscosidad a cizalladura cero, mejor es la resistencia del fundido o la estabilidad de las burbujas.

Las resinas poliméricas producidas como se describe en la presente memoria pueden conformarse en artículos de fabricación o artículos para uso final, usando cualquier técnica adecuada tal como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilatura de fibras, termoconformado y colado. Por ejemplo, una resina polimérica puede ser extruida en una lámina, que luego es termoconformada en un artículo para uso final tal como un recipiente, una copa, una bandeja, un palé, o un componente de otro producto. En una realización, las resinas poliméricas producidas como se ha descrito en la presente memoria (por ejemplo, polietileno) pueden conformarse en películas que pueden ser útiles en envasado de alimentos.

En una realización, las resinas poliméricas de esta descripción se fabrican en películas. Las películas de esta descripción pueden producirse mediante cualquier método adecuado y en cualquier condición adecuada para la preparación de películas. En una realización, las resinas poliméricas se conforman en películas mediante un procedimiento de película soplada. En un procedimiento de película soplada, el plástico fundido se extruye a través de una hilera de ranura anular, usualmente en vertical, para formar un tubo de paredes finas. Después se puede introducir aire por un agujero en el centro de la hilera para soplar el tubo como un globo. Montado en la parte superior de la hilera, un anillo de aire de alta velocidad sopla sobre la película caliente para enfriarla. Después, el tubo de película continúa hacia arriba, enfriándose continuamente, hasta que pasa a través de rodillos de compresión donde el tubo es aplanado para crear lo que se conoce como un tubo plano de película. Este tubo plano o colapsado es llevado después de vuelta a la torre de extrusión mediante más rodillos. En líneas de salida superiores, el aire dentro de la burbuja es también intercambiado. Esto se conoce como Enfriamiento Interno de la Burbuja (IBC).

Después, la película plana es mantenida como tal o bien los bordes de la película plana son cortados para producir dos láminas de película plana y enrollados sobre bobinas. Típicamente, la relación de expansión entre la hilera y el tubo soplado de película sería 1,5 a 4 veces el diámetro de la hilera. La disminución entre el grosor de la pared del fundido y el grosor de la película enfriada ocurre tanto en la dirección radial como longitudinal, y es controlada fácilmente cambiando el volumen de aire dentro de la burbuja y alterando la velocidad de arrastre. Las películas conformadas a partir de resinas poliméricas de esta descripción (por ejemplo, polietileno) pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, las resinas poliméricas de esta descripción pueden conformarse en películas con un espesor de $2,54 \times 10^{-6}$ m a $1,27 \times 10^{-4}$ m (0,1 mil a 5 mil), alternativamente de $1,27 \times 10^{-5}$ m a $7,62 \times 10^{-5}$ m (0,5 mil a 3,0 mil), alternativamente de $2,032 \times 10^{-5}$ m a $6,35 \times 10^{-5}$ m (0,8 mil a 2,5 mil).

La producción de películas del tipo descrito en la presente memoria puede facilitarse mediante el uso de resinas poliméricas preparadas como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, las resinas poliméricas del tipo descrito en la presente memoria, cuando se someten al procedimiento de producción de películas, pueden mostrar características mejoradas de elaboración. En una realización, las resinas poliméricas del tipo descrito en la presente memoria pueden extruirse a una presión reducida de extrusión cuando se compara con una resina polimérica de un índice de fusión similar preparada con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción y oxidación. La presión de extrusión se determinó mediante el transductor de presión del fundido del extrusor.

Por ejemplo, una resina polimérica preparada como se ha descrito en la presente memoria durante la elaboración, puede mostrar una presión de extrusión que se reduce de manera igual o superior a 30%, alternativamente de manera igual o superior a 25%, alternativamente de manera igual o superior a 18%, cuando se compara con una resina polimérica de similar índice de fusión preparada con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción, oxidación. Tales catalizadores comparativos pueden ser sistemas de catalizadores convencionales tales como catalizadores basados en cromo o catalizadores de Ziegler-Natta. En una realización, el catalizador comparativo es un catalizador de otra manera similar que ha experimentado una secuencia de activación convencional más que una secuencia de activación que comprende una oxidación, reducción y oxidación.

Mejoras adicionales en la elaboración pueden incluir una reducción en la presión de la cabeza de 2% a 30%, alternativamente de 5% a 28%, alternativamente de 10% a 25%; y una reducción en la carga del motor de 2% a 20%, alternativamente de 4% a 17%, alternativamente de 5% a 15%. En la presente memoria, la presión de la cabeza hace

referencia a la presión de descarga al final del extrusor mientras que la carga del motor hace referencia al consumo de potencia del extrusor.

Indicaciones adicionales de las características de elaboración mejoradas de las resinas poliméricas pueden ser un aumento en la estabilidad de las burbujas durante la producción de la película soplada. La mejora en la estabilidad de las burbujas puede atribuirse a la reducción de sucesos o movimientos que afecten de manera adversa a las burbujas formadas durante el procedimiento de película soplada descrito previamente en la presente memoria. Los sucesos que conducen a burbujas de película inestables pueden describirse como "respiración de la burbuja" (movimiento vertical del cuello que es función del tiempo), "baile" (rotación circular de la burbuja alrededor del eje formado por el centro de la hilera) o movimiento de la burbuja con relación a la hilera, que es de naturaleza aleatoria. Estas inestabilidades provocan una mala distribución de la medida (es decir, variaciones en el espesor de la película) y pueden dar también como resultado en interrupciones del proceso que conducirán generalmente a una reducción de la cantidad de película aceptable que se produce. La estabilidad de las burbujas es una medida cualitativa que puede clasificarse en una escala de 1 a 5, en la que 1 indica una buena estabilidad de las burbujas, y 5 indica una mala estabilidad de las burbujas. Las resinas poliméricas del tipo descrito en la presente memoria pueden, durante la producción de la película soplada, mostrar una estabilidad de las burbujas de 2-3, mientras que de otra manera resinas similares preparadas con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción, oxidación pueden tener estabilidades de burbujas clasificadas como 4-5.

En una realización, las películas conformadas a partir de composiciones de PE de esta descripción pueden mostrar propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, dichas películas pueden mostrar velocidades de transmisión de vapor de agua (MVTR) reducidas y velocidades de transmisión de oxígeno (OTR) reducidas.

En una realización, una película soplada de valores nominales de 0,04 – 0,046 mm (1,6-1,8 mil) de espesor, producida a partir de resinas poliméricas de esta descripción, tiene una MVTR normalizada en el intervalo de 128,14 a 201,37 g.mm/m²/día, alternativamente de 134,24 a 177,0 g.mm/m²/día, o alternativamente de 140,35 a 164,75 g.mm/m²/día (0,21 gramos.mil por 100 pulgadas cuadradas por día (g.mil/100 in²/día) a 0,33 g.mil/100 in²/día, alternativamente de 0,22 g.mil/100 in²/día a 0,29 g.mil/100 in²/día, o alternativamente de 0,23 g.mil/100 in²/día a 0,27 g.mil/100 in²/día), determinados de acuerdo con la norma ASTM F 1249. La MVTR mide el paso de H₂O gaseoso a través de una barrera. La MVTR también se puede denominar velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material sustrato/barrera. Hay una atmósfera seca en una cámara, y hay atmósfera húmeda en la otra. Se ejecuta un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" hasta la cámara "seca" bajo condiciones que pueden especificar una cualquiera de cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda".

En una realización, la película producida a partir de las resinas poliméricas de esta descripción tienen una OTR en el intervalo de 1860 cm³/m²/día a 2635 cm³/m²/día, alternativamente de 1860 cm³/m²/día a 2325 cm³/m²/día, o alternativamente de 1934,5 cm³/m²/día a 2170 cm³/m²/día (de 120 centímetros cúbicos por 100 pulgadas cuadradas por día (cm³/100 in²/día) a 170 cm³/100 in²/día, alternativamente de 120 cm³/100 in²/día a 150 cm³/100 in²/día, o alternativamente de 125 cm³/100 in²/día a 140 cm³/100 in²/día), determinados de acuerdo con la norma ASTM D3985. La OTR es la medida de la cantidad de gas oxígeno que pasa a través de una película a lo largo de un periodo dado. El ensayo se puede realizar bajo un intervalo de condiciones de humedad relativa, en un intervalo de temperaturas. Típicamente, una cara de la película se expone al oxígeno. Según este se solubiliza en la película y permea a través del material de la muestra, el nitrógeno barre la cara opuesta de la película y transporta las moléculas de oxígeno transmitidas a un sensor culombimétrico. Este valor se reporta como velocidad de transmisión. Cuando esta velocidad se multiplica por el grosor medio del material, los resultados se consideran una velocidad de permeabilidad.

Ejemplos

Habiendo sido la invención descrita de manera general, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones a seguir de ninguna manera. En las realizaciones, las resinas poliméricas producidas se usan para aplicaciones de películas sopladas con excelentes propiedades de barrera. En los siguientes ejemplos, la MVTR se determinó de acuerdo con la norma ASTM F-1249. Se usa una máquina Mocon Permatran (modelo W 3/31), y las medidas se hacen en las siguientes condiciones: 37,8 °C y 90% de humedad relativa. la OTR se determinó de acuerdo con la norma ASTM D-3985. Se usa una máquina Mocon Ox-Tran (modelo 2/20), y las medidas se hacen en las siguientes condiciones: 23 °C y 0 % de humedad relativa.

En los experimentos siguientes, se prepararon películas sopladas monocapa usando una hilera de una sola (mono) capa, un extrusor de pared interior lisa, un anillo de refrigeración de dos labios, y un núcleo de la hilera de 1,52 mm (60 mil). La relación de soplado (BUR) fue de 2,0, igual a 25,25 en un ancho plano. La producción estándar fue de 113,4 kg (250 libras)/hora y la medida objetivo fue de 0,044 mm (1.75 mil). Las películas se prepararon usando una burbuja localizada y una altura de la línea de enfriamiento constante. El enfriamiento de la película se llevó a cabo usando tanto enfriamiento interno de la burbuja (IBC, del inglés Internal Bubble Cooling) como aire frío. Se prepararon películas multicapa mediante coextrusión usando una hilera de tres capas, un extrusor de pared interior lisa, un anillo de refrigeración de dos labios, y un núcleo de la hilera de 1,52 mm (60 mil). La BUR fue de 2,0, igual a 641,35 mm (25,25 pulgadas) de ancho plano. La producción estándar fue de 113,4 kg (250 libras)/ hora con una medida objetivo de 0,040 mm (1.6 mil) y 0,064 mm (2.5 mil).

Una película de tres capas comprendió una capa de revestimiento de HDPE que fue de 33% del espesor total de la película, una capa central de HDPE que fue de 52% del espesor de la película y una capa de revestimiento de LLDPE que fue de 15% del espesor total de la película.

Ejemplo 1

- 5 Se obtuvo un catalizador de cromo/sílice-óxido de titanio de W.R. Grace con el nombre MAGNAPORE 963, y se activó en un activador comercial de 1066,8 mm (42 pulgadas) mediante tres diferentes procedimientos, designados P(I), P(II) y P(III). P(II) y P(III) se activaron usando los procedimientos descritos en la presente memoria para la formación de un OROC. Específicamente, la activación del catalizador usando el procedimiento P(II) implicó el calentamiento de 204 kg (450 libras) del catalizador de Cr/sílice-óxido de titanio, aumentando la temperatura a una velocidad de 1,4 °C/min (2,6 °F/min) a 829 °C (1525 °F) en aire, durante un periodo de 8 horas y manteniendo luego la temperatura a 829 °C (1525 °F) en aire durante 2 horas. El aire se purgó luego con nitrógeno, y el catalizador se mantuvo en primer lugar en monóxido de carbono 10% molar en nitrógeno durante 2 horas a 829 °C (1525 °F), y luego se mantuvo en nitrógeno durante 4 horas a 829 °C (1525 °F). Después de bajar la temperatura a 704 °C (1300 °F), el catalizador se trató en aire durante 3 horas. La activación del catalizador usando el procedimiento P(III) implicó calentar 204 kg (450 libras) del catalizador de Cr/sílice-óxido de titanio aumentando la temperatura hasta 829 °C (1525 °F) en aire durante un periodo de 8 horas. El catalizador se mantuvo luego a 829 °C (1525 °F) en aire durante 2 horas. Después de purgar el aire con nitrógeno, el catalizador se puso en contacto con monóxido de carbono 10% molar en nitrógeno durante 2 horas a 829 °C (1525 °F), y luego se mantuvo en nitrógeno durante 4 horas a 829 °C (1525 °F). Después de bajar la temperatura a 788 °C (1450 °F), el catalizador se trató en aire durante 3 horas.
- 20 P(I) se activó mediante un "procedimiento convencional", que consistió en calentar 204 kg (450 libras) del catalizador de Cr/sílice-óxido de titanio aumentando la temperatura hasta 829 °C (1525 °F) en aire durante un periodo de 8 horas, manteniendo luego la temperatura a 829 °C (1525 °F) en aire durante 8 horas.
- Estos catalizadores se ensayaron luego en un reactor a escala de banco para determinar su actividad y propiedades del polímero, en particular el potencial de índice de fusión. Las series de polimerización se hicieron en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino que rotaba a 400 rpm. El reactor estaba rodeado por una camisa de acero que contenía metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. Se controló el punto de ebullición del metanol variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, lo que permitió un control preciso de la temperatura hasta medio grado centígrado, con ayuda de instrumentos electrónicos de control.
- 25 Una pequeña cantidad (normalmente de 0,05 a 0,12 gramos) del catalizador sólido se cargó en primer lugar, bajo nitrógeno, en el reactor seco. Posteriormente, se introdujeron 1,2 litros de isobutano líquido en el reactor, y se calentó a la temperatura deseada, 105 °C. Se añadió luego etileno al reactor para igualar una presión fijada, por ejemplo, 3792 kPa (550 psig), que se mantuvo durante el experimento. La agitación se mantuvo durante aproximadamente una hora, y se anotó la actividad registrando el flujo de etileno dentro del reactor para mantener la presión fijada.
- 30 Tras el tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno, se despresurizó lentamente el reactor y se abrió para recuperar un polímero granular en polvo. En todos los casos, el reactor estuvo limpio sin indicios de ninguna incrustación en paredes, revestimiento u otras formas de suciedad. El polímero en polvo se retiró luego y se pesó. Se especificó la actividad como gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora.
- 35 La tabla 1 resume la actividad de los catalizadores producidos mediante estos procedimientos de activación, y las propiedades físicas de los homopolímeros producidos mediante estos catalizadores activados, que fueron el índice de fusión (MI), peso molecular (PM), índice de polidispersidad (PDI) y parámetro de Carreau Yasuda 'a' (CY-a) definido mediante la ecuación (3).
- 40 Los catalizadores activados usando los procedimientos descritos en la presente memoria, P(II) y P(III), mostraron una actividad catalítica comparable al catalizador activado mediante los procedimientos convencionales, P(I), pero produjeron resinas con un índice de fusión (MI) superior. Fue notable que P(II), que se activó a una temperatura de reoxidación inferior, también produjo resinas con un índice de fusión superior.
- 45

Tabla 1

Procedimiento de activación	Actividad				
	g PE/g-h	MI (dg/min)	PM (kg/mol)	PDI	CY-a
P(I), comparativo	6156	1,09	140	10,0	0,1653
P(II)	5284	10,1	85	8,7	0,1543
P(III)	6285	3,0	96	7,5	0.1946

Ejemplo 2

Los catalizadores activados se usaron en un reactor de bucle comercial de capacidad de 68,14 m³ (18.000 galones), con una temperatura del reactor de 104 °C (220 °F), para catalizar la polimerización de etileno. La concentración de etileno es de 4% en peso con un tiempo de residencia de 1 hora. Se obtuvieron homopolímeros y se ensayaron para determinar las propiedades físicas y las prestaciones de la película. S1 fue una resina de polietileno con un índice de fusión (MI) de 2,0 dg/min mientras que S2 fue una resina de polietileno con un índice de fusión (MI) de 1,7 dg/min. También se obtuvieron otras tres resinas y se usaron para producir nominalmente películas sopladas de 0,043 mm (1,7 mil), cuyas prestaciones se ensayaron y se usaron como resinas comparativas. Se produjo C1 a partir de una resina de película soplada de polietileno de alta densidad, HiD 9659, con un índice de fusión (MI) de 1,0 dg/min; C4 se produjo a partir de polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW) de grado de película, ALATHON M6210, con un índice de fusión (MI) de 1,0 dg/min; y C5 se produjo a partir de polietileno de alta densidad, MMW, de grado de película, ALATHON M6020, con un índice de fusión (MI) de 2,0 dg/min. HiD 9659 está disponible comercialmente en Chevron Phillips Chemical Company, mientras que las resinas ALATHON están disponibles comercialmente en Equistar Chemicals, LP. Las prestaciones de la película y las características de elaboración de estas resinas se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

RESINA	MI	Densidad	MVTR	MVTR	Estabilidad de las burbujas	Presión de la cabeza	(Presión de la cabeza	Carga del motor	% de corriente de carga completa
	dg/min	g/cm ³	g.mm/m ² /día	g.mil/100 in ² /día	1=buena; 5=mala	kPa	Psi	HP	amp
S1	2,0	0,9651	158,7	0,26	3	9653	1400	16	31,3
S2	1,7	0,9637	140,3	0,23	2	10825	1570	17	32,8
C1, comparativo	1,0	0,9649	219,7	0,36	1	13031	1890	19	36,9
C4, comparativo	1,0	0,9596	170,86	0,28	4	14203	2060	19	37,5
C5, comparativo	2,0	0,9590	152,6	0,25	5	12204	1770)	18	37,4

Las resinas S1 y S2 muestran una estabilidad de burbujas aumentada cuando se comparan con las resinas C4 y C5, mientras que las películas mostraron unas prestaciones de barrera comparables, indicado por los valores MVTR. Aunque la resina C1 mostró una estabilidad de burbujas superior a la de las resinas S1 y S2, las películas producidas usando las resinas S1 o S2 mostraron unas prestaciones de barrera mejoradas como se indica por la MVTR más baja, cuando se compara con películas producidas usando la resina C1. Además, las características de elaboración de las resinas S1 y S2 mejoraron cuando se compara con las resinas C1, C4, o C5. Específicamente, durante la elaboración, las resinas S1 y S2 se elaboraron a presiones de cabeza inferiores, cargas de motor inferiores y corrientes de carga completa inferiores. Por lo tanto, las resinas producidas como se describe en la presente memoria (es decir, usando un OROC) podrían permitir que un convertidor produjera la resina como una película monocapa, y estas películas mostrarían prestaciones de MVTR comparables a una película coextrudida que combine, por ejemplo, una resina de MI de 2 con MI de 1. En algunas películas comerciales, se necesita una capa sellante para proporcionar la estructura de la película con las características sellantes apropiadas para el uso final. En tales casos, se necesitaría una coextrusión de todas formas. Sin embargo, incluso en tales casos, las resinas producidas como se ha descrito en la presente memoria (es decir, usando un OROC) permitirían al convertidor fabricar una estructura de película con las prestaciones de MVTR requeridas con menos resinas. Por ejemplo, un fabricante puede ser capaz de reducir los tipos de resina y el inventario debido a la capacidad de fabricar resinas monocapa con las propiedades deseadas para el usuario y/o elaboración más que recurrir a películas coextrudidas que necesitan más precauciones y esfuerzo durante la elaboración para lograr la estructura deseada. Las características de elaboración deseadas de las resinas poliméricas producidas como se describe en la presente invención pueden permitir que un fabricante mejore la eficacia de la fabricación con un impacto positivo en los costes de fabricación.

Ejemplo 3

Las resinas poliméricas con diferentes valores de MI, designadas como S1-S10, se produjeron conforme a los métodos descritos en la presente memoria, y se ensayaron para determinar sus propiedades y prestaciones de las películas. También se ensayaron resinas comparativas para determinar sus prestaciones y prestaciones de las películas. Específicamente, se produjo C1 a partir de una resina de película soplada de polietileno de alta densidad, HiD 9659, con un

índice de fusión (MI) de 0,99 dg/min; Se produjo C2 a partir de una resina de película soplada de polietileno de alta densidad, HiD 9659, con un índice de fusión (MI) de 1,02 dg/min; Se produjo C3 a partir de una resina de película soplada de polietileno de alta densidad, HiD 9659, con un índice de fusión (MI) de 1,06 dg/min; C4 se produjo a partir de película de polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW), ALATHON M6210, con un índice de fusión (MI) de 1,00 dg/min; y C5 se produjo a partir de película de polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW), ALATHON M6010, con un índice de fusión (MI) de 2,00 dg/min. La tabla 3 resume los valores de MI, HLMI, relación HLMI/MI, densidad, MVTR, y OTR determinados para estas resinas y películas producidas a partir de estas resinas.

Las resinas S1-S10 mostraron unas prestaciones de barrera mejoradas, como se indica por los valores más bajos de MVTR y OTR. El aumento de las propiedades de barrera aumentó según los valores de MI se convirtieron en superiores a 1,0 dg/min. Además, se ensayaron las propiedades reológicas de estas muestras, y los resultados se resumen en la tabla 4, que proporciona la viscosidad a cizalladura cero E_0 , el tiempo de relajación T_ξ , el parámetro CY-a (parámetro de amplitud reológica) y el parámetro de deformación de cizalladura recuperable (RSP). La constante de ley potencial n definida en la ecuación (3) se fijó a 0,1818.

Tabla 3

RESINA	HLMI/							
	MI	HLMI	MI	Densidad	MVTR	(MVTR	OTR	(OTR
	dg/min	dg/min		g/cm3	g.mm/ m ² /día	g.mil/100 in ² /día	cm ³ /m ² / día	cm ³ /100 in ² /día
S1	1,97	107,83	54,74	0,9651	164,8	0,27	1999,5	129,00
S2	1,73	97,23	56,20	0,9637	140,3	0,23	2030,5	131,00
S3	0,91	63,83	70,14	0,9622	195,3	0,32	2619,5	169,00
S4	1,29	80,68	62,54	0,9638	146,4	0,24	2123,5	137,00
S5	1,33	87,48	65,77	0,9644	-	ND	-	ND
S6	1,46	92,66	63,47	0,9650	-	ND	-	ND
S7	1,75	102,99	58,85	0,9646	-	ND	-	ND
S8	2,08	111,88	53,79	0,9645	-	ND	-	ND
S9	2,09	117,02	55,99	0,9647	158,7	0,26	2108	136,00
S10	2,81	150,34	53,50	0,9656	152,6	0,25	2030,5	131,00
C1, comparativo	0,99	66,40	67,07	0,9649	238,0	0,39	2666	172,00
C2, comparativo	1,02	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
C3, comparative	1,06	ND	ND	ND	213,6	0,35	2867,5	185,00
C4, comparativo	1,00	75,13	75,13	0,9596	183,1	0,30	2046	132,00)
C5, comparativo	2,00	88,02	44,01	0,9590	164,8	0,27)		

15

En este ejemplo, las muestras producidas usando un OROC (es decir, S1-S10) tuvieron un valor de CY-a en el intervalo de 0,17 a 0,19, independiente de su valor de MI. Este fue mayor que el valor de CY-a de los ejemplos comparativos C1, C2 y C3, pero más pequeño que el de los ejemplos comparativos C4 y C5. Los ejemplos comparativos C1, C2 y C3 se producen mediante catalizadores de Ziegler-Natta, los cuales, sin desear quedar ligado a ninguna teoría, producen resinas con un aumento de ramificaciones de cadena larga (LCB) cuando se compara con resinas producidas usando catalizadores con base de cromo. La reducción de los valores de CY-a sugiere que los OROC son capaces de producir resinas poliméricas

20

con un aumento de amplitud reológica.

Tabla 4

RESINA	Ensayo nº	MI dg/min	E _o ×10 ⁴ Pa·s	T _ξ s	CY- <i>a</i>	RSP
S1		1,97	3,88	0,0545	0,1764	370
S2		1,73	4,50	0,0647	0,1750	344
S3		0,91	11,0	0,1968	0,1695	335
S4		1,29	6,97	0,1097	0,1707	327
S5		1,33	6,35	0,0946	0,1729	317
S6		1,46	5,49	0,0797	0,1738	273
S7		1,75	2,23	0,0292	0,1832	308
S8		2,08	3,56	0,0511	0,1788	302
S9		2,09	3,47	0,0473	0,1769	301
S10		2,81	2,19	0,0301	0,1815	277
C1, comparativo		0,99	9,59	0,1462	0,1619	368
C2, comparativo		1,02	12,0	0,1521	0,1555	378
C3, comparativo		1,06	10,6	0,1426	0,1563	374
C4, comparativo	(1)	1,00	3,35	0,2104	0,2699	258
C4, comparativo	(2)	1,00	3,31	0,2103	0,2712	256
C4, comparativo	(3)	1,00	3,79	0,1820	0,2548	266
C5, comparativo		2,00	1,05	0,0303	0,2977	141

5 Las realizaciones descritas en la presente memoria son solo a modo de ejemplo, y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención, y están dentro del alcance de la invención. Donde se expresen explícitamente intervalos o limitaciones numéricos, tales intervalos o limitaciones expresados debe entenderse que incluyen intervalos o limitaciones iterativos de magnitud similar que caen dentro de los intervalos o limitaciones expresados explícitamente (por ejemplo, de 1 a 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; superior a 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.).

10 Por ejemplo, cada vez que se muestra un intervalo numérico con un límite inferior, R_L, y un límite superior, R_U, cualquier número que caiga dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: R=R_L +k* (R_U-R_L), en donde k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento de 1 por ciento, es decir., k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento,, 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento, or 100 por ciento. Además, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se ha definido anteriormente. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que

15 tiene, etc. debe entenderse que proporciona un apoyo para términos más limitados, tales como que consiste en, consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente por, etc.

20 Por consiguiente, el alcance de protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que está solamente limitado por las reivindicaciones que siguen. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. De este modo, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones de la presente invención. La discusión de una publicación en la presente memoria no es una admisión que sea una técnica anterior de la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Una resina polimérica con una densidad superior a 0,960 g/cm³, un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, una viscosidad a cizalladura cero de 1x 10⁴ Pa.s a 1 x 10⁵ Pa.s, un parámetro de cizalladura recuperable de 220 a 370, y un parámetro de CY-a de 0,155 a 0,200, en la que la resina comprende polietileno.
- 5 2. La resina de la reivindicación 1, en la que la resina muestra una estabilidad de burbujas mejorada cuando se compara con una resina polimérica de un índice de fusión similar, preparada con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción, oxidación.
- 10 3. La resina de la reivindicación 1, en la que la resina muestra una reducción en la presión de la cabeza de 2% a 30% cuando se compara con una resina polimérica de índice de fusión similar preparada con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción, oxidación.
4. La resina de la reivindicación 1, en la que la resina muestra una reducción en la presión de la cabeza de 2% a 20% cuando se compara con una resina polimérica de índice de fusión similar preparada con un catalizador que no ha experimentado una activación que comprende una secuencia de oxidación, reducción, oxidación.
5. Una película preparada a partir de la resina de la reivindicación 1.
- 15 6. La película de la reivindicación 5, con un espesor de 2,54 x 10⁻⁶ m a 1,27 x 10⁻⁴ m (0,1 mil a 5 mil).
7. La película de la reivindicación 5, con una velocidad de transmisión de vapor de agua de 128,14 a 201,37 g.mm/m²/día (0,21 g.mil/100 in²/día a 0,33 g.mil/100 in²/día).
8. La película de la reivindicación 5, en la que la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de 1860 cm³/m²/día a 2635 cm³/m²/día (120 cm³/100 in²/día a 170 cm³/100 in²/día).
- 20 9. Un recipiente para el envasado de alimentos que comprende la película de la reivindicación 5.
10. Un método que comprende:
 - (a) proporcionar un catalizador que comprende cromo y un soporte que tiene un volumen de poros de 1,7 ml/g a 3,5 ml/g y una superficie de 450 m²/g a 700 m²/g;
 - (b) oxidar el catalizador para formar un catalizador oxidado;
 - 25 (c) reducir el catalizador oxidado para formar un catalizador oxidado reducido;
 - (d) oxidar el catalizador oxidado reducido para formar un catalizador activado;
 - (e) poner en contacto el catalizador activado con una olefina en condiciones adecuadas para formar una poliolefina; y
 - 30 (f) recuperar la poliolefina, en el que la poliolefina tiene una densidad superior a 0,960 g/cm³ y un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, en el que la olefina comprende etileno y la poliolefina comprende polietileno.
11. El método de la reivindicación 10, en el que la oxidación en (b) se lleva a cabo a una temperatura de 500 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 12 horas en una atmósfera oxidante, que comprende de 5% molar a 100% molar de oxígeno.
- 35 12. El método de la reivindicación 10, en el que la reducción en (c) se lleva a cabo a una temperatura de 700 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 12 horas en una atmósfera reductora, que comprende de 5% molar a 100% molar de dióxido de carbono.
- 40 13. El método de la reivindicación 10, en el que la oxidación en (d) se lleva a cabo a una temperatura de 500 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 10 horas en una atmósfera oxidante, que comprende de 5% molar a 100% molar de oxígeno.