

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 328**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/US2011/066417**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12088235**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11810959 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2655438**

54 Título: **Polímeros basados en olefinas y polimerizaciones en dispersión**

30 Prioridad:

21.12.2010 US 201061425608 P
19.12.2011 US 201161577232 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2016

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

DESHPANDE, KISHORI;
DIXIT, RAVINDRA S. y
JAIN, PRADEEP

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 591 328 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

Polímeros basados en olefinas y polimerizaciones en dispersión

Antecedentes de la invención

5 Las polimerizaciones en disolución se usan típicamente para formar polímeros basados en olefinas. Sin embargo, estas polimerizaciones suponen típicamente un alto gasto de capital y energía. Existe la necesidad de encontrar nuevos procedimientos de polimerización de olefinas que reduzcan los requisitos de capital, mejoren la eficacia energética, y reduzcan el contenido de componentes orgánicos volátiles en el producto final. También, existe la necesidad de encontrar polímeros basados en etileno de mayor peso molecular que tengan procesamiento y tenacidad mejorados. Estos polímeros son necesarios en aplicaciones de sellado que requieren polímeros tenaces de alto peso molecular. Estos polímeros típicamente no se pueden preparar usando procedimientos de polimerización en disolución convencionales, porque la viscosidad del polímero limita la capacidad de procesar el polímero.

15 La solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2008/0090974 describe un procedimiento para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto propileno, a una temperatura de 65°C a 150°C, y a una presión de 1,72 a 34,5 MPa, con los siguientes: 1) un sistema catalítico que comprende uno o más activadores, y uno o más compuestos catalíticos no metalocénicos con ligando heteroarilo y centro metálico y, 2) opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y olefinas C₄ a C₁₂, 3) diluyente o disolvente, y 4) opcionalmente un agente depurador. Los monómeros de olefinas y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización en una cantidad de 30 por ciento en peso o más, y el propileno está presente en la alimentación en una cantidad de 80 por ciento en peso o más. La polimerización tiene lugar a una temperatura superior a la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización, y a una presión superior a 1 MPa por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización, y la polimerización tiene lugar a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización, o (preferiblemente y) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

25 La patente de EE.UU. 4.433.121 describe un procedimiento para polimerizar un monómero bajo tales condiciones que el polímero resultante se disuelve en el medio de reacción. La polimerización se lleva a cabo en una zona de polimerización a una temperatura por encima del punto de enturbiamiento superior de dicha disolución polimérica, y bajo condiciones que permiten que la disolución polimérica se separe en dos fases. La polimerización se lleva a cabo bajo condiciones de agitación, que mantienen las dos fases, bajo dichas condiciones de separación de fases, en un estado dispersado y mezclado. La disolución polimérica resultante se envía a la zona de separación localizada independientemente de dicha zona de polimerización, separándola por lo tanto en dos fases, una fase líquida rica en polímero que es recuperada, y una fase líquida pobre en polímero que es reciclada a la zona de polimerización.

35 La solicitud de patente internacional nº WO 2006/019494 describe un procedimiento para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto, bajo condiciones supercríticas, monómeros de olefina con un compuesto catalítico, un activador, comonómero opcional, y diluyente o disolvente hidrocarbonados opcionales. La polimerización tiene lugar en presencia de un hidrocarburo fluorado.

40 La solicitud de patente internacional publicada nº WO 2004/026923 describe un procedimiento para producir polímeros de propileno, que comprende poner en contacto un compuesto catalítico metalocénico, y un activador, en un medio de reacción que comprende propileno, de 0 a 30 por ciento en volumen de uno o más disolventes, y de 0 a 30 por ciento en moles, de uno o más comonómeros, bajo condiciones de temperatura y presión por debajo del punto de fusión del polímero de propileno. La temperatura es igual o superior a la temperatura crítica del medio de reacción, y la presión es de al menos 500 kPa por encima de la presión crítica del medio de reacción; o la temperatura es de 1°C o más por encima de la temperatura crítica del medio de reacción, y la presión es igual o superior a la presión crítica del medio de reacción; o la temperatura es de 1°C o más por encima de la temperatura crítica del medio de reacción, y la presión es de al menos 500 kPa por encima de la presión crítica del medio de reacción.

50 La patente de EE.UU. 6.255.410 describe un procedimiento para producir poliolefinas de manera continua, que comprende: (a) alimentar de manera continua monómero olefínico y sistema catalítico de metaloceno y cocatalizador; (b) polimerizar de manera continua la alimentación de monómero para proporcionar una mezcla de monómero-polímero; y (c) asentar de manera continua una mezcla de dos fases formando una fase polimérica fundida continua y un vapor monomérico continuo, que se puede, opcionalmente, reciclar a (a). La mezcla de monómero-polímero está a una presión por debajo de la presión del punto de enturbiamiento, para proporcionar una fase rica en polímero y una fase rica en monómero, a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero.

55 La solicitud de patente internacional nº WO 2008/076589 describe un procedimiento para polimerizar olefinas, que comprende las etapas de: (a) poner en contacto, en uno o más reactores, en un sistema de polimerización homogéneo fluido denso, monómeros de olefina que tienen tres o más átomos de carbono presentes en 30 por ciento en peso o más (en base al peso de los monómeros y comonómeros que entran en el reactor), con los siguientes: 1) uno o más compuestos catalíticos, 2) uno o más activadores, 3) de 0 a 50 por ciento en moles de

- comonomero (en base a la cantidad de los monómeros y comonomeros que entran en el reactor), y 4) de 0 a 40 por ciento en peso de diluyente o disolvente (en base al peso del sistema de polimerización), a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del sistema de polimerización, y a una presión no menor que 10 MPa por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización, y menor que 200 MPa. Se forma un
- 5 efluente de reactor que comprende una mezcla de polímero-monómero, y se calienta opcionalmente, después de salir del reactor, y antes o después de reducir la presión para formar una mezcla de dos fases, que comprende una fase rica en polímero y una fase rica en monómero.
- La solicitud de patente internacional publicada nº WO 2004/026921 describe un procedimiento para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto, en un sistema de polimerización, olefinas que tienen tres o más átomos
- 10 de carbono, con un compuesto catalítico, activador, opcionalmente comonomero, y opcionalmente diluyente o disolvente, a una temperatura por encima de la temperatura del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización, y a una presión no menor que 10 MPa por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización. El sistema de polimerización comprende cualquier comonomero presente, cualquier diluyente o disolvente presente, el producto polimérico, y las olefinas que tienen tres o más átomos de carbono que
- 15 están presentes al 40 por ciento en peso o más.
- La patente de EE.UU. 5.599.885 describe la preparación de poliolefina, que comprende polimerizar o copolimerizar olefina en presencia de un catalizador que comprende un compuesto metalloceno de un metal de transición
- 20 seleccionado del Grupo IVB de la tabla periódica, y un oxicompuento de organoaluminio. El oxicompuento de organoaluminio se añade al sistema de polimerización en forma de una suspensión, en un hidrocarburo alifático o hidrocarburo alicíclico, y la polimerización se lleva a cabo en presencia del diluyente hidrocarbonado alifático o diluyente hidrocarbonado alicíclico que tiene un punto de ebullición por debajo de 100°C.
- La patente de EE.UU. 5.278.272 describe polímeros de olefina elásticos sustancialmente lineales que tienen muy buena procesabilidad, incluyendo índices de procesamiento (PI's) inferiores a, o iguales a, 70 por ciento de los de un
- 25 polímero olefínico lineal comparativo, y una velocidad de cizalla crítica, al inicio de la fractura de fusión de superficie, de al menos 50 por ciento mayor, que la velocidad de cizalla crítica, al inicio de la fractura de fusión de superficie, de un polímero olefínico tradicional, a aproximadamente el mismo índice de fusión en masa fundida (12) y distribución de peso molecular. Los polímeros tienen mayor "viscosidad a cizalla baja/cero" y menor "alta viscosidad de cizalla "
- que los polímeros de olefina lineales comparativos.
- La patente de 6.680.361 describe interpolímeros de etileno/ α -olefina y etileno/ α -olefina/dieno pseudoplásticos que no incluyen un monómero inductor de ramificaciones tradicional, tal como norbornadieno. Estos polímeros se preparan
- 30 a una temperatura elevada, en una atmósfera que tiene poco o nada de hidrógeno, usando un catalizador de geometría constreñida y un cocatalizador activante.
- La solicitud de patente internacional publicada WO 2011/002998 describe polímeros etilénicos que comprenden bajos niveles de insaturación total. También, se describen las composiciones que usan estos polímeros de etileno, y
- 35 artículos fabricados realizados a partir de las mismas.
- La solicitud de patente internacional publicada WO 2011/002986 describe polímeros de etileno que tienen bajos niveles de ramificaciones de cadena larga. Las películas y capas de películas realizadas a partir de estos polímeros, tienen buena fuerza de adherencia en caliente en un amplio intervalo de temperaturas, lo que los hace buenos
- 40 materiales para aplicaciones de empaquetado.
- La solicitud de patente internacional publicada WO 2007/136497 describe una composición catalítica que comprende uno o más complejos metálicos de un ligando de base de Lewis multifuncional, que comprende un grupo voluminoso, plano, aromático o aromático sustituido. También, se describen los procedimientos de polimerización que emplean la misma, y especialmente la polimerización en disolución continua, de una o más α -olefinas, con alta
- 45 eficacia catalítica.
- La solicitud de patente internacional publicada WO 2007/136496 describe complejos metálicos de ariloxiéteres polivalentes, apropiadamente sustituidos con sustituyentes voluminosos estéricamente. Estos complejos metálicos poseen una solubilidad mejorada en hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, y/o cuando se emplean como componentes catalíticos para la polimerización de copolímeros de etileno/ α -olefina, producen productos con valores de I_{10}/I_2 reducidos.
- 50 La solicitud de patente internacional publicada WO 2007/136494 describe una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente, y el uso de la misma, en una polimerización en disolución continua de etileno, una o más olefinas C_{3-30} , y un dieno conjugado o no conjugado, para preparar interpolímeros que tienen propiedades de procesamiento mejoradas.
- Procedimientos de polimerización y/o polímeros adicionales se describen en las siguientes referencias: la patente de
- 55 EE.UU. nºs 3.496.135, 3.502.633, 3.726.843, 3.932.371, 4.444.922, 4.481.95, 4.623.712, 4.857.633, 6.683.153, 7.163.989; la patente de EE.UU. publicada nº 2009/0118466; las patentes europeas nºs 0149342B1, 0184935B1, 0877834B1, 1339756B1; las solicitudes de patente internacional publicadas nºs 02/34795, 06/009946, 08/079565, 11/008837; las solicitudes de patente canadiense nºs 1203348, 2372121; la

solicitud de patente alemana nº 19905029A1 (traducción automática); la solicitud de patente japonesa nº 58-002307 (resumen); y Van Vliet *et al.*, "The Use of Liquid-Liquid Extraction in the EPDM Solution Polymerization Process, Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 4586-4595.

5 Como se analizó previamente, existe la necesidad de encontrar nuevos procedimientos de polimerización de olefinas que reduzcan los requisitos de capital, mejoren la eficacia energética, y reduzcan el contenido de componentes orgánicos volátiles en el producto final. Además, los polímeros basados en etileno de la técnica tienen típicamente pesos moleculares inferiores debido a viscosidades inferiores necesarias para realizar las polimerizaciones, y contienen típicamente menor incorporación de comonomero, que disminuye la tenacidad del polímero. Como se
10 analizó previamente, aún existe la necesidad de encontrar polímeros basados en etileno de peso molecular superior que tengan procesabilidad y tenacidad mejoradas. Estas necesidades han sido satisfechas por la presente invención.

Compendio de la invención

15 La invención proporciona un procedimiento de polimerización que comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende uno o más tipos de monómeros, al menos un catalizador, y al menos un disolvente, para formar una dispersión polimérica, con una fase rica en disolvente y una fase rica en polímero, y en donde el al menos catalizador es soluble en al menos un disolvente, y en donde el polímero forma una fase dispersa en el disolvente, en donde la fase dispersa es una fase líquida, y en donde el al menos un disolvente es un hidrocarburo.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, es un diagrama de fases de un sistema de polímero-disolvente.
20 La Figura 2, es un esquema de flujo de un procedimiento de polimerización de la invención.
La Figura 3, ilustra un perfil de ejecución (T, P frente a tiempo) de un procedimiento de polimerización de la invención.
La Figura 4, es un diagrama de "incorporación de octeno en porcentaje en peso frente a densidad" de varios polímeros comparativos y de la invención.
25 La Figura 5, es un diagrama de "distribución de peso molecular frente a densidad" de varios polímeros comparativos y de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

30 Como se analizó antes, la invención proporciona un procedimiento de polimerización que comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende uno o más tipos de monómero, al menos un catalizador, y al menos un disolvente, para formar una dispersión polimérica, con una fase rica en disolvente y una fase rica en polímero, y en donde, el al menos un catalizador es soluble en al menos un disolvente, y en donde, el polímero forma una fase dispersa en el disolvente, en donde la fase dispersa es una fase líquida, y en donde, el al menos un disolvente es un hidrocarburo.

35 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.

En una realización, la polimerización no se lleva a cabo en región/condiciones supercríticas.

En una realización, la polimerización se lleva a cabo en región/condiciones supercríticas. En una realización adicional, la polimerización se lleva a cabo por encima de la "temperatura de disolución crítica inferior" y por debajo de la "presión del punto de enturbiamiento."

40 La polimerización se lleva a cabo en una región propicia para la formación de dos fases líquidas, típicamente a una temperatura y presión mayor que la temperatura de disolución crítica inferior (LCST, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, véase la Figura 1.

En una realización preferida, la fase dispersa es una fase líquida. En una realización adicional, la dispersión comprende al menos dos fases líquidas, y preferiblemente únicamente dos fases líquidas.

45 En una realización, la polimerización es una polimerización continua.

En una realización, la polimerización es una polimerización semi continua.

La polimerización no es una polimerización en disolución.

La polimerización no es una polimerización en suspensión. Además, no se forman sólidos en partículas en la reacción de polimerización.

En una realización, la mezcla de reacción comprende menos de 100 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm, más preferiblemente menos de 1 ppm de un fluorocarbono, basado en el peso de la mezcla de reacción.

5 En una realización preferida, la mezcla de reacción no comprende un fluorocarbono.

En una realización, la mezcla de reacción comprende menos de 100 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm, y más preferiblemente menos de 1 ppm de un fluorocarbono, basado en el peso de la mezcla de reacción.

En una realización preferida, la mezcla de reacción no comprende un fluorohidrocarburo.

En una realización preferida, el al menos un catalizador es un catalizador de sitio único.

10 En una realización, el catalizador se selecciona de catalizadores metaloceno, catalizadores de geometría constreñida, y compuestos ariloxiéter polivalentes (catalizadores post metaloceno).

En una realización, el al menos un catalizador es un compuesto ariloxiéter polivalente. Estos compuestos adecuados se describen en la patente de EE.UU. publicada nº 2005/0164872 y en la solicitud de patente internacional publicada nº WO 2007/136494.

15 En una realización, el al menos un catalizador es un catalizador de geometría constreñida. Catalizadores de geometría constreñida se describen en las patentes de EE.UU. nºs 5.272.236 y 5. 278. 272.

En una realización, la mezcla de reacción comprende un solo catalizador.

En una realización, la selección del catalizador permite la polimerización a una temperatura de hasta 220°C.

En una realización, la selección del catalizador permite la polimerización a una temperatura de hasta 210°C.

20 En una realización, la selección del catalizador permite la polimerización a una temperatura de hasta 200°C.

El catalizador es preferiblemente no soportado.

El catalizador es completamente soluble en el disolvente de polimerización.

En una realización, la polimerización se lleva a cabo a una presión P y a una temperatura T, y en donde T es mayor que la temperatura de disolución crítica inferior (LCST).

25 En una realización, la presión P es menor que, o igual a, la presión en la presión del punto de enturbiamiento en T.

En una realización, la T es menor que, o igual a, 200°C, preferiblemente menor que, o igual a, 190°C.

En una realización, la P es menor que, o igual a, 10 MPa, preferiblemente menor que, o igual a, 8 MPa.

En una realización, la presión de polimerización es de 1 a 10 MPa, preferiblemente de 1 a 8 MPa, más preferiblemente de 1 a 5 MPa.

30 En una realización, la presión de polimerización es de 2 a 10 MPa, preferiblemente de 2 a 8 MPa, más preferiblemente de 2 a 5 MPa, y aún más preferiblemente de 2 a 4 MPa.

En una realización, la presión de polimerización es de 2 a 6 MPa, preferiblemente de 3 a 5 MPa.

En una realización, la presión de polimerización es de 5 a 7,5 MPa.

35 En una realización, la temperatura de polimerización es mayor que el punto de fusión más elevado del polímero, como se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

En una realización, la temperatura de polimerización es de 70°C a 220°C, preferiblemente de 80°C a 220°C, y más preferiblemente de 100°C a 220°C, y aún más preferiblemente de 150°C a 220°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 60°C a 200°C, preferiblemente de 80°C a 200°C, y más preferiblemente de 100°C a 200°C, y aún más preferiblemente de 150°C a 200°C.

40 En una realización, la temperatura de polimerización es mayor que 60°C, preferiblemente mayor que 80°C, y más preferiblemente mayor que 90°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 110°C, y más preferiblemente mayor que 120°C.

ES 2 591 328 T3

En una realización, la temperatura de polimerización es mayor que, o igual a, 150°C, preferiblemente mayor que, o igual a, 160°C, más preferiblemente mayor que, o igual a, 170°C.

Un procedimiento de la invención que comprende una combinación de temperatura y presión como se describió previamente.

- 5 En una realización, la temperatura de polimerización es de 170°C a 190°C, la presión del reactor es de 5 a 7 MPa, y el disolvente está presente en una cantidad de 55 a 65 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

10 En una realización, la temperatura de polimerización es de 100°C a 120°C, la presión del reactor es de 3 a 5 MPa, y el disolvente está presente en una cantidad de 70 a 80 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, el disolvente está presente en una cantidad de 50 a 85 por ciento en peso, preferiblemente de 55 a 80 por ciento en peso, más preferiblemente de 60 a 78 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

15 En una realización, el disolvente está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 68 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, el disolvente está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 70 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, el disolvente es una impureza en un suministro de monómero.

20 En una realización, el uno o más monómeros están presentes en una cantidad menor que, o igual a, 40 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, el uno o más monómeros están presentes en una cantidad menor que, o igual a, 30 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, el uno o más monómeros están presentes en una cantidad menor que, o igual a, 20 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

25 En una realización, el uno o más monómeros están presentes en una cantidad menor que, o igual a, 10 por ciento en peso, en base al peso total de la alimentación al reactor.

En una realización, las fracciones de fase en el reactor se pueden estimar usando el criterio del plano tangente para la minimización de la energía de Gibbs: $G^{(II)} - G^{(I)} = \sum N_i (\sum y_{ij} (\mu_{ij} - \mu_i^{(I)}))$, donde G es la energía de Gibbs del sistema, N es el número total de moles de la fase, μ es el potencial químico.

30 En una realización, la concentración del polímero en la polimerización es menor que, o igual a, 60 por ciento en peso, en base al peso total de la dispersión polimérica.

En una realización, la concentración del polímero en la polimerización es menor que, o igual a, 50 por ciento en peso, en base al peso total de la dispersión polimérica.

35 En una realización, la concentración del polímero en la polimerización es menor que, o igual a, 40 por ciento en peso, en base al peso total de la dispersión polimérica.

En una realización, la viscosidad eficaz de la mezcla de reacción es menor que, o igual a, 15 cP, preferiblemente menor que, o igual a, 10 cP, más preferiblemente menor que, o igual a, 6 cP.

En una realización, el polímero es un polímero basado en olefina. En otra realización adicional, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno o un polímero basado en propileno.

40 En una realización, el polímero es un polímero basado en etileno. Por ejemplo, un polímero basado en etileno como se describe en la presente memoria.

En una realización, el polímero es un polímero basado en propileno.

En una realización, el polímero está presente en una cantidad de 30 a 40 por ciento en peso, en base al peso de la mezcla de reacción.

45 En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,86 a 0,92 g/cc.

En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor seleccionada del grupo que consiste en los siguientes: (a) un reactor y (b) dos o más reactores configurados en serie.

En una realización, cada reactor es un reactor de depósito agitado.

En una realización, cada reactor es un reactor adiabático.

En una realización preferida, no está presente ninguna fase gaseosa en la mezcla del reactor bajo condiciones de estado estacionario (temperatura constante y presión constante).

5 En una realización preferida, no está presente ningún polímero fundido en la mezcla de reacción.

En una realización preferida, la dispersión polimérica no contiene ningún polímero fundido.

En una realización preferida, la dispersión polimérica comprende disolvente, y polímero.

En una realización preferida, la dispersión polimérica es estabilizada por agitación. En una realización adicional, la agitación es producida por un impulsor a alta velocidad.

10 En una realización, la fase dispersa de polímero es retirada de la mezcla de reacción por medio de un decantador. En una realización adicional, la temperatura del decantador es la misma que la temperatura de polimerización, y la presión del decantador es la misma que la presión de polimerización.

En una realización, el disolvente es retirado de la dispersión polimérica en una o dos etapas de desvolatilizaciones. En una realización adicional, cada etapa de desvolatilización se lleva a cabo a una temperatura de 190°C a 200°C.

15 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.

La invención también proporciona un polímero formado a partir de un procedimiento de la invención como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, un polímero basado en etileno como se describe en la presente memoria.

20 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero de la invención a partir de un procedimiento de la invención como se ha descrito anteriormente. En una realización adicional, la composición comprende uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero sin limitarse a, estabilizadores, plastificantes y materiales de relleno.

La invención también proporciona un artículo, que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

25 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno, que comprende al menos las siguientes propiedades:

a) un peso molecular medio en peso ($M_w(\text{abs})$) mayor que, o igual a, 60.000 g/mol; y

b) una distribución de peso molecular ($M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$) mayor que, o igual a, 2,3.

30 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.

Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Los polímeros basados en etileno de la invención se preparan mediante los procedimientos de la invención descritos en la presente memoria.

35 En una realización, el polímero basado en etileno comprende además una densidad de 0,85 a 0,91 g/cc, o de 0,85 a 0,90 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero basado en etileno comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende un copolímero de etileno/ α -olefina.

40 En una realización, la α -olefina se selecciona a partir de una o más olefinas C₃-C₁₀. Las α -olefinas ilustrativas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Preferiblemente, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 30 por ciento en peso, en base al peso del polímero.

45 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 32 por ciento en peso, en base al peso del polímero.

- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 34 por ciento en peso, en base al peso del polímero.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw(abs)/Mn(abs)) de 2,3 a 5,0.
- 5 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw(abs)/Mn(abs)) de 2,4 a 4,6.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw(abs)/Mn(abs)) de 2,5 a 4,4.
- 10 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,855 g/cc, y una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 30 por ciento en peso, en base al peso del polímero.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,855 g/cc, y una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 31 o mayor que, o igual a, 32 por ciento en peso, en base al peso del polímero.
- 15 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,860, o mayor que, 0,865 g/cc, y una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 31 o mayor que, o igual a, 32 por ciento en peso, en base al peso del polímero.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,855 g/cc, y una distribución de peso molecular (Mw(abs)/Mn(abs)) mayor que, o igual a, 2,4.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,860 g/cc, o mayor que 0,865 g/cc, y una distribución de peso molecular (Mw(abs)/Mn(abs)) mayor que, o igual a, 2,45 o mayor que, o igual a, 5,0.
- 20 En una realización, el parámetro alfa (α) del polímero basado en etileno es menor que 0,72.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene un peso molecular medio en peso (Mw(abs)) mayor que, o igual a, 70.000 g/mol, mayor que, o igual a, 75.000 g/mol, mayor que, o igual a, 80.000 g/mol.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene un peso molecular medio en peso (Mw(abs)) mayor que, o igual a, 90.000 g/mol, o mayor que, o igual a, 100.000 g/mol.
- 25 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un peso molecular medio en peso (Mw(abs)) de 60.000 a 500.000 g/mol, o de 70.000 a 450.000 g/mol, y una MWD mayor que, o igual a, 2,3, o mayor que, o igual a, 2,4.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene un peso molecular medio en peso (Mw(abs)) de 60.000 a 500.000 g/mol, o de 70.000 a 450.000 g/mol, y una incorporación de α -olefina mayor que, o igual a, 30 o mayor que, o igual a, 32 por ciento en peso, en base al peso del polímero.
- 30 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación I10/I2 mayor que, o igual a, 8,0, o mayor que, o igual a, 8,5.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación I10/I2 mayor que, o igual a, 10,0, o mayor que, o igual a, 10,5.
- 35 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.
- En una realización, la composición además comprende al menos un aditivo. En una realización adicional, el aditivo se selecciona a partir de antioxidantes, materiales de relleno, plastificantes, o combinaciones de los mismos.
- Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.
- 40 La invención también proporciona un artículo, que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.
- En una realización, el artículo se selecciona a partir de una junta o un perfil.
- Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 45 Los autores de la presente invención han descubierto que los polímeros de la invención tienen una combinación única de alto peso molecular, amplia distribución de peso molecular en peso, alta incorporación de monómero, y suficientes ramificaciones de cadena larga. Los polímeros de la invención tienen buena procesabilidad y se puede usar en aplicaciones que requieren buena resistencia a la tracción y buena tenacidad.

Los polímeros de la invención se preparan mediante los procedimientos de la invención como se ha descrito anteriormente.

5 Se ha descubierto que al operar el reactor con dos fases líquidas (fase rica en disolvente y fase rica en polímero), es posible (i) eliminar las limitaciones de viscosidad del procedimiento en disolución, y (ii) simplificar el procesamiento aguas abajo proporcionando una corriente polimérica concentrada a las unidades aguas abajo del reactor o reactores. La corriente rica en polímero se puede concentrar posteriormente con un suministro mínimo o inexistente de calor, aguas abajo del reactor, a través únicamente del uso de dispositivos reductores de presión. Hay potencial para casi 75 por ciento de reducción en requisitos energéticos, en comparación con otros procedimientos de polimerización.

10 Se ha descubierto que en una polimerización de la invención (que forma una dispersión polimérica), el reactor funciona por encima de temperatura y presión críticas, induciendo a mala solubilidad del polímero en un disolvente apropiado. Se obtiene un espectro de FTIR no discernible de la polimerización en dispersión. La fase rica en polímero y alta viscosidad se dispersa como gotitas en una fase continua de disolvente de baja viscosidad. La viscosidad eficaz es baja, eliminando así las limitaciones de viscosidad de los reactores de bucle corrientes.
15 Además, puesto que las dos fases difieren en densidad, la fase rica en polímero se puede decantar, posteriormente al reactor, para proporcionar una fase polimérica concentrada, la cual se puede desvolatilizar con mínima adición de calor (temperaturas < 200°C). La corriente rica en disolvente procedente del decantador se puede enfriar para retirar el calor de polimerización, y reciclar (sin tratar) de vuelta al reactor.

20 El procedimiento de la invención permite la selección de disolvente apropiado para disminuir las condiciones de temperatura y presión críticas para una formación de dos fases, y por lo tanto, proporciona una recuperación del polímero con menor gasto energético y más eficaz.

El procedimiento de la invención también permite la síntesis de un polímero de alto peso molecular sin limitaciones de viscosidad.

25 El procedimiento de la invención elimina las limitaciones de viscosidad observadas en reactores de bucle corrientes que funcionan con disolventes hidrocarbonados pesados, tal como ISOPAR E.

El procedimiento de la invención reduce significativamente los costes de capital y de energía asociados con las reacciones de polimerización.

El procedimiento de la invención disminuye el contenido de los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) en el polímero final, produciendo polímeros con propiedades mejoradas.

30 **Disolventes**

Los disolventes incluyen, pero no se limitan a, uno o más alcanos C₂-C₂₄, tales como etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, i-hexano, hexanos mixtos, n-octano, i-octano, octanos mixtos, ciclopentano, ciclohexano, etc., y aromáticos de un solo anillo, tales como tolueno y xilenos, e isoparafinas C₄ to C₁₅₀.

35 Los disolventes preferidos incluyen, uno o más de alcanos C₂-C₂₄, tales como etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, i-hexano, hexanos mixtos, n-octano, i-octano, octanos mixtos, y más preferiblemente i-pentano.

Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, los mostrados a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Disolventes

Disolvente	T (°C) LCEP	P (MPa) ((Bar)) LCEP
Metil ciclohexano	275	4,3 (43)
Ciclohexano	256,5	4,41 (44,1)
Octano	240	2,71 (27,1)
2-metil heptano	232	2,57 (25,7)
Ciclopentano	214	4,11 (41,1)
Iso-octano	20,3 (203)	2,18 (21,8)

Disolvente	T (°C) LCEP	P (MPa) ((Bar)) LCEP
Hexano	175	2,1 (21)
Iso-hexano	152,2	1,75 (17,5)
Pentano	148,4	2,18 (21,8)
Iso-pentano	110,4	1,43 (14,3)
LCEP = punto final crítico inferior		

Monómeros

El uno o más tipos de monómeros incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, y combinaciones de los mismos.

- 5 En una realización, el uno o más tipos de monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, dienos, nafténicos, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, dienos, y combinaciones de los mismos.

- 10 En una realización, el uno o más tipos de monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, dienos, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₁₀, y combinaciones de los mismos.

- 15 En una realización, el uno o más tipos de monómeros son etileno, y una α -olefina C₃-C₂₀, y preferiblemente una α -olefina C₃-C₁₀.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros son etileno, y una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno.

- 20 En una realización, el uno o más tipos de monómeros son etileno, y una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, y un dieno.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros son etileno, propileno, y un dieno, y preferiblemente 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

En una realización, el uno o más tipos de monómeros son propileno, y etileno o una α -olefina C₄-C₂₀, y preferiblemente una α -olefina C₄-C₁₀.

- 25 En una realización, el uno o más tipos de monómeros son propileno, y etileno.

En una realización, el uno o más tipos de monómeros son propileno, y una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno.

Polímeros

- 30 En una realización, el polímero es un polímero basado en etileno. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina o un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina

- 35 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina incluyen polímeros formados al polimerizar etileno con una o más, y preferiblemente una, α -olefina C₃-C₁₀. Las α -olefinas ilustrativas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Preferiblemente, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, o 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno (EH), copolímeros de etileno/octeno (EO).

Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 5 Un copolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno

- 10 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno tienen en su interior α -olefina C_2 (etileno) polimerizada, al menos una α -olefina y un dieno. Ejemplos adecuados de α -olefinas incluyen las α -olefinas C_3 - C_{20} . Ejemplos adecuados de dienos incluyen dienos no conjugados C_4 - C_{40} .

La α -olefina es preferiblemente una α -olefina C_3 - C_{20} , preferiblemente una α -olefina C_3 - C_{16} , y más preferiblemente una α -olefina C_3 - C_{10} . Las α -olefinas C_3 - C_{10} preferidas se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente un propileno. En una realización preferida, el interpolímero es un polímero de EPDM. En una realización adicional, el dieno es 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

- 15 En una realización, el dieno es un dieno hidrocarbonado C_6 - C_{15} cíclico, o de cadena lineal, cadena ramificada. Dienos ilustrativos no conjugados son los dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; los dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno, e isómeros mixtos de dihidromirceno; los dienos alicíclicos de un solo anillo tales como
20 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; los dienos alicíclicos multianillo de anillo fusionado y puentado, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno; alquenil, alquiliden, cicloalquenil y cicloalquiliden norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. El dieno es preferiblemente un dieno no conjugado seleccionado de ENB, dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, o 7-metil-1,6-octadieno, y preferiblemente, ENB, dicitopentadieno o 1,4-hexadieno, más preferiblemente ENB o dicitopentadieno, y aún más preferiblemente ENB.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del interpolímero. En una realización adicional, el interpolímero es un terpolímero de EPDM. En una realización adicional, el dieno es 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

- 30 Un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Un EPDM puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Polímeros basados en propileno

- 35 En una realización, el polímero es un polímero basado en propileno. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y preferiblemente un copolímero, o un interpolímero de propileno/etileno, y preferiblemente un copolímero.

- 40 Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, α -olefinas C_2 y C_4 - C_{20} , y preferiblemente C_2 y C_4 - C_{10} . Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y aún más preferiblemente etileno.

Sistemas catalíticos

En una realización preferida, el al menos un catalizador es un catalizador de sitio único.

En una realización, el catalizador se selecciona de catalizadores metalloceno, catalizadores de geometría constreñida, y compuestos ariloxiéter polivalentes (catalizadores post metalloceno).

- 45 En una realización, el al menos un catalizador es un catalizador de geometría constreñida. Los catalizadores de geometría constreñida se describen en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.272.236 y 5.278.272.

En una realización, el al menos un catalizador es un compuesto ariloxiéter polivalente. Los compuestos ariloxiéter polivalentes adecuados se describen en la patente de EE.UU. publicada n^o 2005/0164872 y en la solicitud de patente internacional publicada n^o WO 2007/136494.

- 50 **Definiciones**

A menos que se afirme lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción.

5 El término "composición," como se emplea en esta memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Cualquier producto de reacción o producto de descomposición está típicamente presente en cantidades traza o residuales.

10 El término "polímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero de este modo engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación.

15 El término "interpolímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero basado en olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene una mayoría del porcentaje en peso en, basado en el peso del polímero, olefina polimerizada (por ejemplo, etileno y propileno), y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

20 La expresión "polímero basado en etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene al menos un porcentaje en peso mayoritario de etileno polimerizado (en base al peso del polímero), y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

25 La expresión "polímero basado en propileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene al menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (en base al peso del polímero), y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de interpolímero) y una α -olefina.

30 La expresión (copolímero de etileno/ α -olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de copolímero) y una α -olefina, como únicos dos tipos de monómeros.

35 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina/ dieno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, etileno, una α -olefina, y un dieno. En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno comprende un porcentaje en peso mayoritario de etileno, (basado en el peso del interpolímero).

La expresión "terpolímero de etileno/ α -olefina/ dieno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, etileno, una α -olefina, y un dieno, como los únicos tres tipos de monómeros. En una realización, el "terpolímero de etileno/ α -olefina/dieno," comprende un porcentaje en peso mayoritario de etileno, (basado en el peso del terpolímero).

40 La expresión "fase rica en polímero," según se usa en la presente memoria, con respecto a dos o más fases bajo consideración, se refiere a la fase que contiene la mayor concentración de polímero, como se mide mediante su fracción en peso, en base al peso total de esta fase.

45 La expresión "fase rica en disolvente," según se usa en la presente memoria, con respecto a dos o más fases bajo consideración, se refiere a la fase que contiene la mayor concentración de disolvente, como se mide mediante su fracción en peso, en base al peso total de esta fase.

El término "fase," según se usa en la presente memoria, se refiere a una región de espacio (un sistema termodinámico), a través del cual, todas las propiedades físicas de un material son uniformes. Ejemplos de propiedades físicas incluyen densidad, índice de refracción, y composición química

Una fase líquido-líquido es una combinación de dos líquidos separados que no son miscibles.

50 El término "disolvente," según se usa en la presente memoria, se refiere a una sustancia (por ejemplo, un hidrocarburo (excluyendo monómero y comonómero)) que disuelve una especie de interés, como un monómero y/o catalizador, dando como resultado una fase líquida.

El término "hidrocarburo", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico o molécula que comprende únicamente hidrógeno y átomos de carbono.

La expresión "polimerización en dispersión," según se usa en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización, en el cual la mayoría (en peso) del polímero formado es insoluble en el disolvente de polimerización.

- 5 La expresión "dispersión polimérica," según se usa en la presente memoria, se refiere a una mezcla de reacción que comprende la cantidad mayoritaria (en peso) de fase rica en polímero insoluble en la fase rica en disolvente.

La expresión "polimerización en disolución," según se usa en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización, en el cual el polímero formado se disuelve en el disolvente de polimerización.

- 10 La temperatura crítica inferior de disolución (LCST), según se usa en la presente memoria, se define como la temperatura, por encima de la cual, una disolución de composición fija, a una presión fija, se separan en dos fases líquidas, y, por debajo de esta temperatura, la disolución existe como una sola fase líquida.

La expresión "sistema de polimerización," según se usa en la presente memoria, se refiere a una mezcla que comprende monómeros, disolvente y catalizador, y que sufrirá una reacción de polimerización bajo condiciones apropiadas. El sistema de polimerización corresponde a la alimentación total al reactor.

- 15 La expresión "reactor adiabático," según se usa en la presente memoria, se refiere a un reactor que no tiene mecanismo activo de retirada de calor y tampoco mecanismo activo de adición de calor.

La expresión "disolución polimérica de una sola fase," según se usa en la presente memoria, se refiere a la completa disolución del polímero en uno o más disolventes (típicamente mucho más bajo en peso molecular que el polímero) para formar una fase homogénea (lo más frecuente en estado líquido).

- 20 La expresión "concentración de polímero en la fase rica en polímero," según se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso del polímero, en base al peso total de la disolución que contiene el polímero (fase rica en polímero).

- 25 La expresión "concentración de polímero en la fase rica en disolvente," según se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso del polímero, en base al peso total de la disolución que contiene el polímero (fase rica en disolvente).

La expresión "región subcrítica," según se define en la presente memoria, se refiere a la temperatura de polimerización por debajo de la temperatura crítica del medio de polimerización (definido como la mezcla de disolvente(s), monómero(s) y comonómero(s) (sin catalizador(es) o cocatalizador(es)), y una presión de polimerización por debajo de la presión crítica del medio de polimerización.

- 30 La expresión "temperatura crítica," según se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura del medio de polimerización, por encima de la cual, el medio de polimerización no se separa en fases, independientemente de cualquier cambio de presión.

- 35 La expresión "presión crítica," según se usa en la presente memoria, se refiere a la presión del medio de polimerización, por encima de la cual, el medio de polimerización no se separa en fases, independientemente de cualquier cambio de temperatura.

La expresión "presión del punto de enturbiamiento," según se usa en la presente memoria, se refiere a la presión, por debajo de la cual, la disolución polimérica de una composición fija a una temperatura fija, se separa en dos fases líquidas. Por encima de esta presión, la disolución polimérica es una sola fase líquida.

- 40 La expresión "temperatura del punto de enturbiamiento," según se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura (temperatura umbral), por debajo de la cual, la disolución polimérica de una composición fija a una presión fija, se separa en dos fases líquidas. Por debajo de esta presión, la disolución polimérica es una sola fase líquida. Además, la temperatura del punto de enturbiamiento también puede ser una temperatura techo, por debajo de la cual, existen dos fases, y por encima de la cual, existe una sola fase.

- 45 La expresión "presión del punto de burbuja," según se usa en la presente memoria, se refiere a esa presión, a temperatura constante, en la que, aparece una primera burbuja de vapor en una disolución en fase líquida.

La expresión "viscosidad eficaz," según se usa en la presente memoria, se refiere a la viscosidad de una dispersión que contiene dos o más fases líquidas como se calcula mediante la fracción de cada fase, y donde una fase densa está completamente dispersa en una fase continua.

- 50 La frase "catalizador soluble en el disolvente," según se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad de catalizador que se puede disolver en el disolvente.

La expresión "fase dispersa," según se usa en la presente memoria, se refiere al líquido sin disolver que se distribuye en un disolvente o fase continua.

5 La expresión "mezcla de reacción," según se usa en la presente memoria, se refiere a todos los contenidos de componentes químicos en un reactor, tales como monómero, comonómeros, disolvente, cualquier cantidad de polímero o no polímero, y/o catalizador. Antes de que comience la reacción, no está presente típicamente ningún polímero en el reactor.

La frase "peso total de la alimentación al reactor," según se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad total (peso) de los componentes, tales como monómero, comonómero, disolvente, hidrógeno y/o catalizador, que se añade al respectivo reactor.

10 La frase "condiciones de estado estacionario," según se usa en la presente memoria, se refiere a las condiciones del reactor cuando la variable bajo consideración, tal como temperatura, composición no muestra ningún cambio con respecto al tiempo.

La expresión "tipo de monómero," según se usa en la presente memoria, se refiere a la composición química y número de átomos de carbono en un monómero.

15 No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente.

20 **Métodos de ensayo**

Determinación de la fracción en peso del polímero y la fracción en peso del disolvente en una fase.

25 La cantidad de polímero y disolvente en una disolución binaria dada se determina a partir del peso de la disolución. A continuación, se evapora completamente el disolvente, y se pesa el polímero seco. El peso del polímero seco es la cantidad de polímero inicialmente presente, y el peso del disolvente se determina a partir de la diferencia entre el peso de la disolución y el peso del polímero. A partir de las cantidades de disolvente y polímero, se puede calcular la fracción en peso de cada uno. Se debe de tener cuidado de minimizar la evaporación de fracciones de bajo peso molecular del polímero. Esto se puede lograr evaporando el disolvente a bajas temperaturas bajo vacío (tal como en un roto-evaporador).

30 Para la determinación de los límites de fase (temperatura y presión), se pueden evitar completamente las mediciones composicionales preparando una disolución de composición conocida, y a continuación medir el punto de enturbiamiento. Cuando una disolución de una particular composición fija cambia de una fase líquida o dos fases líquidas, bien sea por un cambio de temperatura o presión o ambos, la apariencia de la mezcla cambia de transparente a turbia, debido a la diferencia en los índices refractarios de las dos fases. Este ensayo es muy eficaz en determinar cantidades muy pequeñas de la segunda fase líquida. Así, esto se puede tomar como la medición de separación de fase incipiente, o en otras palabras, el límite de fase.

Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC, por sus siglas en inglés)

35 Para mediciones por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el sistema cromatográfico fue el modelo PL-210 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimentos de carrusel se hicieron funcionar a 145°C. Se usaron cuatro columnas de Mixed-A LS de 20-um de Polymer Laboratories como un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Se prepararon las muestras a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar cada muestra contenía 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 1-2 horas a 160°C. El volumen de inyección fue de 200 microlitros, y el caudal fue de 1,0 ml/min. La calibración del juego de columna GPC se llevó a cabo con patrones de poliestireno de una distribución de peso molecular estrecha, adquiridos en Varian Inc. (previamente Polymer Laboratories). Los pesos moleculares pico de patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando T. Williams y I.M. Ward, "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions," J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 631 (1968).

Densidad

50 La densidad se midió según la norma ASTM D792-08. Se prensaron aproximadamente 16 g de material polimérico (prensa hidráulica Monarch ASTM - Modelo nº. CMG30H-12-ASTM) en una boquilla de "2,54 cm x 2,54 cm (una pulgada x una pulgada)". La muestra se prensó a 190°C, a 24.910 N (5.600 lbf), durante seis minutos. A continuación, se aumentó la presión hasta 149,5 kN (15 tonf), al tiempo que se enfrió simultáneamente la muestra de 190°C a 30°C, a 15°C/minuto.

Incorporación de octeno

La incorporación de octeno se midió usando un espectrómetro Nicolet Magna 560. Se prepararon películas finas del material de calibración, aproximadamente 0,05-0,14 mm en grosor, mediante moldeo por compresión de la muestra polimérica entre las láminas revestidas con Teflón o papel aluminio. Fue importante que las películas tuvieran un acabado mate, para evitar interferencias marginales, cuando las películas se examinaron en modo de transmisión en un espectrómetro FT-IR. La absorbancia de cada patrón se recogió usando 32 barridos en el fondo. Se recogieron espectros de muestras, con una resolución de 4 cm^{-1} o inferior, 1 nivel de relleno cero, y función de apodización de Happ-Genzel. Los espectros obtenidos (patrones) se corrigieron en su línea base a 2.450 cm^{-1} . La segunda derivada de los espectros de absorbancia normalizados se calculó en un intervalo de $4.000-400\text{ cm}^{-1}$. Para generar la curva de calibración, los "valores pico a pico" de los espectros de segunda derivada de las muestras controladas se calcularon en un intervalo de $1390-1363\text{ cm}^{-1}$, se registraron, y graficaron frente al porcentaje en peso de octeno en cada control polimérico, como se determinó mediante NMR 13C. Las concentraciones de octeno en los polímeros preparados en la presente memoria se calcularon usando una curva de calibración.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés)

La cristalinidad del polímero se midió usando curvas de calentamiento por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Específicamente, el calor de fusión se estimó usando las curvas de calentamiento controlado, y se compararon con el calor de fusión habitual de 208 J/g . El análisis DSC se llevó a cabo usando un calorímetro DSC Q1000. La calibración de línea base del calorímetro DSC Q1000 se llevó a cabo usando un asistente de calibración en el sistema operativo. En primer lugar, se obtuvo una línea base por medio de calentamiento de la célula desde -80°C hasta 280°C sin ninguna muestra en la cazoleta de DSC de aluminio. Después de esto, se usaron patrones de safiro según las instrucciones en el asistente. Posteriormente, se analizaron "1 -2" miligramos de muestra de indio puro por medio de calentamiento hasta 180°C , enfriamiento hasta 120°C a una tasa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido del mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 120°C durante un minuto, seguido de calentamiento de la muestra desde 120°C hasta 180°C , a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se determinaron el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprobó que estaban dentro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ desde $156,6^\circ\text{C}$ para el comienzo de la fusión y dentro de $\pm 0,5\text{ J/g}$ desde $28,71\text{ J/g}$ para el calor de fusión. Posteriormente, se analizó el agua desionizada por medio de enfriamiento de una gota pequeña de muestra pura en la cazoleta de DSC desde 25°C hasta -30°C a una tasa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se mantuvo la muestra isotérmicamente a -30°C durante dos minutos y se calentó hasta 30°C a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se determinó y comprobó el comienzo de la fusión para que esté dentro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ a partir de 0°C .

Se prensaron muestras de polímero a $10,5\text{ MPa}$ (1.500 psi) durante 30 segundos formando una película a una temperatura de 177°C (350°F). Se pesaron aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra y se colocaron en una cazoleta de DSC. Se dobló hacia adentro un borde de la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se colocó la cazoleta de muestra en la célula DSC y posteriormente se calentó a una tasa elevada de aproximadamente $100^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Se mantuvo la muestra a esta temperatura durante aproximadamente tres minutos. Posteriormente, se enfrió la muestra a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta -40°C y se mantuvo isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. En consecuencia, se calentó la muestra a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta completar la fusión, y se analizaron las curvas de entalpía resultantes.

Triple Detector GPC (RAD GPC)

Se utilizó un sistema de cromatografía de permeabilidad de gel con triple detector a alta temperatura (3D-GPC), provisto de un sistema asistente robótico (RAD, por sus siglas en inglés) para la preparación e inyección de muestras. El detector de concentración es un detector de concentración de infrarrojos (IR4 de Polymer Char, Valencia, España), que se usó para determinar el peso molecular y la distribución de peso molecular. Otros dos detectores son un detector de dispersión de luz por láser de 2 ángulos, de Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040, y un detector viscosímetro diferencial de 4 capilares, Modelo 150R, de Viscotek (Houston, TX). El ángulo a 15° del detector de dispersión de luz se usó con fines de cálculo. Los detectores dispuestos se dispusieron en serie en el siguiente orden: detector de dispersión de luz, detector IR-4, y un detector viscosímetro.

La recogida de datos se llevó a cabo usando una tarjeta de adquisición de datos de Polymer Char DM 100. El disolvente vehículo fue 1,2,4-trichlorobenceno (TCB). Se equipó el sistema con un dispositivo de desgasificación de disolvente en continuo (de Agilent Technologies Inc.). Se hizo funcionar el compartimento a 150°C . Las columnas fueron cuatro columnas, OLEXIS de 30 cm, $13\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros) (de Agilent Technologies Inc.). Las muestras se prepararon a $2,0\text{ mg/mL}$ usando el sistema RAD. El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de muestras contenían "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)," y ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno (burbujeo continuo de nitrógeno). Las muestras poliméricas basadas en etileno, se agitaron suavemente a 155°C durante tres horas. El volumen de inyección usado fue de 200 microlitros y el caudal fue de $1,0\text{ mL}/\text{min}$.

Los datos se recogieron usando un software TriSEC (basado en excel). La calibración de las columnas de GPC se llevó a cabo con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. Los pesos moleculares de

los patrones variaron de 580 a 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en seis mezclas "cocktail", con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = A (M_{poliestireno})^B \quad (1),$$

donde B tiene un valor de 1,0, y el valor experimentalmente determinado de A es 0,38.

Se usó un polinomio de primer orden para ajustar los puntos respectivos de calibración equivalente de polietileno obtenidos de la ecuación (1) con respecto a sus volúmenes de elución observados. Se obtuvo el ajuste del polinomio real, para relacionar el logaritmo de pesos moleculares equivalente de polietileno con los volúmenes de elución observados (y poderes asociados) para cada patrón de poliestireno.

Los pesos moleculares medios en peso, en número y z, se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i (w f_i / M_i)} \quad (2),$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} \quad (3),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)} \quad (4),$$

donde, W_{fi} es la fracción en peso del i-ésimo componente, y M_i es el peso molecular del i-ésimo componente.

La MWD se expresó como la relación del peso molecular medio en peso (Mw) con respecto al peso molecular medio en número (Mn). El valor A se determinó ajustando el valor A en la ecuación (1) hasta Mw, peso molecular medio en peso calculado usando la ecuación (3) y el correspondiente polinomio de retención de volumen, acordado con el valor independientemente determinado de Mw obtenido según la referencia del homopolímero lineal con peso molecular medio en peso conocido de 115.000 g/mol.

El enfoque sistemático para la determinación de cada desfase entre los detectores se realizó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, *et al.* (T.H. Mourey and S.T. Balke, en "*Chromatography of Polymers* (ACS Symposium Series, nº 521)," T. Provder Eds., una publicación de la American Chemical Society, 1993, capítulo 12, p. 180; S.T. Balke, R. Thitiratsakul, R. Lew, P. Cheung, T.H. Mourey, en "*Chromatography of Polymers* (ACS Symposium Series, nº 521)," T. Provder Eds., una publicación de la American Chemical Society, 1993, capítulo 13, p. 199), usando datos obtenidos de los tres detectores, al tiempo que se analizaron los patrones de homopolímero de polietileno lineal ancho (115.000 g/mol) y de poliestireno estrecho. El enfoque sistemático se usó para optimizar cada desfase de los detectores para dar unos resultados de peso molecular lo más próximos posibles a los observados cuando se usa el método de GPC convencional. La concentración inyectada global, usada para determinar el peso molecular y la viscosidad intrínseca, se obtuvo del área de infrarrojos de la muestra, y la calibración del detector de infrarrojos (constante de masa) a partir del homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

El peso molecular absoluto se calculó usando la señal de dispersión de luz por láser a 15° y el detector de concentración de IR, $M_{PEi, abs} = K_{LS} * (LS_i) / (IR_i)$, usando la misma constante de calibración K_{LS} como en la Ecuación 5. El juego de datos relacionados del i-ésimo corte de la respuesta IR y la respuesta LS se ajustó usando el "desfase" determinado como se analizó en el enfoque sistemático anteriormente mencionado.

Además de los cálculos anteriores, también se calcularon varios valores alternativos de Mw, Mn, Mz y M_{z+1} [Mw (abs), Mz (abs), Mz (BB) y M_{z+1} (BB)] con el método propuesto por Yau y Gillespie, (W.W. Yau y D. Gillespie, Polymer, 42, 8947-8958 (2001)), y se determinaron a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mw(abs)} = K_{LS} * \frac{\sum_i (LS_i)}{\sum_i (IR_i)} \quad (5),$$

donde, K_{LS} = constante de calibración LS-MW. El factor de respuesta, K_{LS} , del detector por láser se determinó usando un valor certificado para el peso molecular medio en peso de NIST 1475 (52.000 g/mol).

$$\overline{Mn}(abs) = K_{LS} \frac{\sum (IR_i)}{\sum (IR_i)/(LS_i / IR_i)} \quad (6)$$

$$\overline{Mz}(abs) = \frac{\sum IR_i * (LS_i / IR_i)^2}{\sum IR_i * (LS_i / IR_i)} \quad (7),$$

$$\overline{Mz}(BB) = \frac{\sum (LS_i * M_i)}{\sum (LS_i)} \quad (8),$$

$$\overline{M_{z+1}}(BB) = \frac{\sum (LS_i * M_i^2)}{\sum (LS_i * M_i)} \quad (9),$$

donde LS_i es la señal LS a 15 grados, y la M_i usa la Ecuación 2, y la alineación del detector LS como se describió previamente.

Con el fin de controlar las desviaciones en el tiempo, que puedan contener un componente de elución (provocado por medio de cambios cromatográficos) y un componente de caudal (provocado por medio de cambios en la bomba), generalmente se usa un pico estrecho de elución tardía como "pico marcador". Por lo tanto, se estableció un marcador de caudal en base a un marcador de caudal de decano disuelto en la muestra de elución preparada en TCB. Se usó el marcador de caudal para corregir linealmente el caudal de todas las muestras por medio de la alineación de los picos de aire.

Índice de fluidez

Los índices de fluidez (12: 190°C/2,16 kg; y 110: 190°C/10,0 kg) se midieron según la norma ASTM método de ensayo D1238.

PARTE EXPERIMENTAL

Polimerización en dispersión representativa; (copolímero de etileno/octeno de la invención)

En la polimerización, se usó un reactor semi continuo, controlado por medio de un controlador de Siemens. En la Figura 2, se muestra un diagrama de flujo de la polimerización. El reactor no adiabático de acero inoxidable [18] estaba provisto de un agitador Magne Drive [19] y varios puertos para la alimentación, sondas analíticas y un refrigerante. La alimentación se controló usando válvulas de bloqueo automáticas [1] y controladores del caudal másico [2-9]. La adición del catalizador se controló por medio de una bomba de catalizador [14], al tiempo que se controló la presión de la bomba [10]. El catalizador también puede añadirse manualmente, usando o bien nitrógeno a alta presión [20] o bien nitrógeno a baja presión [21]. El reactor no adiabático se calentó por medio de calentadores eléctricos, y la temperatura se controló por medio de termopares de tipo J [15-17]. Al final de la reacción, el producto se acumuló o bien en un hervidor [23] o en un tambor de residuos [22]. Para mayor exactitud, la adición de hidrógeno se controló por medio de un regulador de presión trasera.

En primer lugar, se introdujo octeno en el reactor a un caudal de 160 g/min. En segundo lugar, se introdujo disolvente isopentano lentamente en el reactor a un caudal de 14-70 g/minuto, para minimizar la evaporación del disolvente (bp = 27,85°C). A continuación, se aumentó la presión del reactor hasta 0,69 MPa (100 psi (6,9 bar)) añadiendo etileno. Esta etapa evitó la vaporización del isopentano, y la acumulación de presión asociada por encima de la presión del hidrógeno. Posteriormente, se calentó el reactor a 170°C, y se añadió etileno para mantener una presión de reactor específica en 3,15 MPa - 5,25 MPa ((450-750 psig)).

Se controlaron cada una de las adiciones de octano, disolvente (isopentano), e hidrógeno por medio de un regulador de caudal. La adición de etileno se controló por medio de un regulador de presión. Se agitó de manera continua la mezcla de reacción, a 1.400 rpm, para mantener condiciones homogéneas. Para comenzar al polimerización, se inyectó automáticamente una disolución, que contenía el catalizador, cocatalizador y un agente depurador, a 8 ml/min, usando una bomba recíproca de alta presión (ACCUFLOW SERIES II), clasificada hasta MPa (1.500 psi). El catalizador fue dimetil-[(2,2'-[1,3-propanodibis(oxi-kO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-kO]](2-)-, (OC-6-33)-de circonio). Véase la solicitud de patente internacional publicada n° WO 2007/136494 (Cat. All). Este catalizador se activó usando un cocatalizador de tetrapentafluorofenil-borato. Se usó un

metilalumoxano modificado como un agente depurador. Durante la polimerización, se alimentó etileno al reactor para mantener la presión del reactor constante. Debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización de etileno, la temperatura del reactor aumentó, a medida que la presión disminuyó, debido al consumo de etileno (Véase la Figura 3). La temperatura del reactor se controló haciendo circular un refrigerante de glicol, a 40°C, por las paredes del reactor.

La polimerización se completó en aproximadamente diez minutos, y el polímero se volcó, a 170°C, en un hervidor de producto localizado bajo el reactor. La muestra polimérica se lavó con ISOPAR E a 190°C. La muestra se secó con aire, y posteriormente se secó a vacío, en un horno de vacío a 80°C, para retirar el disolvente residual. La muestra seca se analizó para determinar su densidad, la incorporación de octeno, las características de peso molecular.

10 **Polimerización en disolución representativa (Comparativa)**

En la polimerización, se usó un reactor semi continuo, controlado por medio de un controlador de Siemens. En la Figura 2, se muestra un diagrama de flujo de la polimerización. En primer lugar, se añadió octeno al reactor a un caudal de 160 g/min. Seguidamente, se añadió disolvente ISOPAR E a un caudal de 400 g/minuto. Posteriormente, el reactor se calentó a 170°C, usando calentadores de banda eléctricos. A continuación, se añadió hidrógeno a 160 sccm (centímetros cúbicos estándar), seguido de la adición de etileno, en una cantidad necesaria para alcanzar la presión de reactor deseada (2,66 - 5,25 MPa) ((380-750 psig)). Se controlaron cada una de las adiciones de octeno, disolvente (ISOPAR E), e hidrógeno por medio de un regulador de caudal. La adición de etileno se controló por medio de un regulador de presión. Se agitó de manera continua la mezcla de reacción, a 1.400 rpm, para mantener condiciones homogéneas. Para comenzar la polimerización, se inyectó automáticamente una disolución, que contenía el catalizador, cocatalizador y un agente depurador, a 8 ml/min, usando una bomba recíproca de alta presión (ACCUFLOW SERIES II), clasificada hasta MPa (1.500 psi). El catalizador fue dimetil-[(2,2'-[1,3-propanodiiilbis(oxi-kO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-kO]](2)-, (OC-6-33)-de circonio). Véase la solicitud de patente internacional publicada nº WO 2007/136494 (Cat. All). Este catalizador se activó usando un cocatalizador de tetrapentafluorofenil-borato. Se usó un metilalumoxano modificado como un agente depurador.

Durante la polimerización, se alimentó etileno al reactor para mantener la presión del reactor constante. Debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización de etileno, la temperatura del reactor aumentó, a medida que la presión disminuyó, debido al consumo de etileno. La temperatura del reactor se controló haciendo circular un refrigerante de glicol, a 40°C, por las paredes del reactor.

La polimerización se completó en aproximadamente diez minutos, y el polímero se volcó, a 170°C, en un hervidor de producto localizado bajo el reactor. La muestra polimérica se lavó con ISOPAR E a 190°C. La muestra se secó con aire, y posteriormente se secó a vacío, en un horno de vacío a 80°C, para retirar el disolvente residual. La muestra seca se analizó para determinar la densidad, la incorporación de octeno, y las características de peso molecular.

Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero se muestran en las Tablas 2-9. Como se muestra en la Tabla 2, el contenido en octeno se varió entre las muestras de polímero. Como se muestra en la Tabla 3, el contenido en hidrógeno se varió entre las muestras de polímero. Las propiedades de dos polímeros comerciales, preparados mediante una polimerización en disolución, se muestran en la Tabla 10.

Tabla 2

Nº de ronda	Disolvente	Temperatura (°C)	Presión (MPa) (psig)	Catalizadores (micromol)	Cocatalizadores (micromol)	Eficacia (C2 consumido/g Zr)	Fracción en moles de etileno	Fracción en moles de octeno	Moles de C2/C8	Hidrógeno (sccm)	Rendimiento	% en peso de incorp. de octeno	Densidad	Peso molecular	Mw/Mn
1A	Isopar E	171,3	3,35 (479,1)	1,5	1,8	6,1E+05	0,227	0,096	2,37	30	77	32,9	0,8968	125.930	1,86
2A		170,	3,33 (475,1)	1,5	1,8	6,1E+05	0,225	0,096	2,35	30	112	31,85	0,8957	126.600	1,98
3A		170,1	3,37 (480,8)	1,5	1,8	7,4E+05	0,228	0,047	4,90	30	79	20,16	0,9088	126.340	1,98
4A		170,5	3,36 (479,4)	1,5	1,8	7,7E+05	0,227	0,047	4,87	30	88	20,07	0,9084	126.800	2,06
5A		170,6	3,41 (487,5)	1,5	1,8	7,8E+05	0,231	0,024	9,74	30	81	16,59	0,9124	129.710	2,08
6A		170,3	3,43 (489,5)	1,5	1,8	6,6E+05	0,232	0,023	9,92	30	76	16,03	0,9123	145.890	2,06
7A		168,7	2,79 (399)	2	2,4	6,3E+05	0,184	0,139	1,32	30	160	28,53	0,8758	91.020	2,15
8A		168,7	2,788 (398,4)	2	2,4	6,6E+05	0,185	0,138	1,33	30	155	28,11	0,8793	93.570	2,05
9A		170	4,88 (697,3)	1,25	1,5	7,2E+05	0,219	0,120	1,83	120	96	33,64	0,8791	75.680	3,05
10A		170	4,90 (700,2)	1,25	1,5	6,7E+05	0,221	0,119	1,85	120	91	25,96	0,8768	64.450	2,73
11A	Isopentano	170	5,10 (727,9)	1,25	1,5	7,0E+05	0,230	0,072	3,21	120	82	18,88	0,8809	82.600	3,10
12A		170	5,17 (737,8)	1,25	1,5	8,0E+05	0,236	0,071	3,35	120	88	18,69	0,8759	84.230	2,73
13A		170	5,26 (750,8)	1,25	1,5	7,7E+05	0,242	0,032	7,50	120	178	16,01	0,8569	95.370	3,24
14A		170	5,37 (766,7)	1,25	1,5	6,3E+05	0,254	0,032	8,01	120	150	18,19	0,8793	98.420	2,87
15A		171,1	4,35 (620,9)	1,25	1,5	5,1E+05	0,183	0,160	1,15	120	104,1	32,78	0,8712	89.110	4,39
16A		169,5	4,30 (613,6)	1,25	1,5	6,03E+05	0,180	0,164	1,10	120	113,6	38,46	0,8699	87.680	3,26
17A		170	4,84 (691,5)	1,25	1,5	1,0E+05	0,220	0,149	1,48	120	174,5	31,96	0,8572	70.530	2,81
18A		170	4,91 (701,3)	1,25	1,5	1,1E+05	0,225	0,145	1,55	120	205,5	30,68	0,8579	65.500	3,79
19A		170	4,82 (688,6)	1,25	1,5	4,5E+05	0,209	0,088	2,37	120	119,3	24,3	0,8586	67.000	3,06
20A		170	4,89 (699)	2	2,4	7,7E+05	0,215	0,089	2,43	120	54,7	29,62	0,8623	66.160	3,54
21A		172,1	5,11 (729,4)	2	2,4	5,8E+05	0,229	0,046	4,96	120	68	15,96	0,9035	91.620	4,95
22A		170	5,04 (720,4)	2	2,4	5,33E+05	0,223	0,045	4,99	120	6	15,73	0,9018	101.630	3,38
23A		170	5,08 (725,3)	2	2,4	5,5E+05	0,225	0,035	6,51	120	89	29,71	0,8971	101.430	4,04
24A		170	5,38 (767,9)	1,75	2,1	2,9E+05	0,255	0,064	3,98	120	93	21,85	0,8861	99.780	3,23
25A		170	5,09 (726,5)	1,75	2,1	5,2E+05	0,230	0,74	3,12	120	30	17,23	0,8818	84.740	3,99

Tabla 3

Nº de ronda	Disolvente	Temperatura (°C)	Presión (MPa) (psig)	Catalizadores (micromol)	Cocatalizadores (micromol)	Eficacia (C2 consumido/g Zr)	Fracción en moles de etileno	Fracción en moles de octeno	Moles de C2/C8	Hidrógeno (sccm)	Rendimiento	% en peso de incorp. de octeno	Densidad	Peso molecular	Mw/Mn
1B	Isopar-E	168,7	2,79 (398,4)	2	2,4	6,1E+05	0,181	0,140	1,30	10	170	27,66	0,8384	152,480	2,06
2B		170,2	2,8 (399,8)	2	2,4	4,6E+05	0,185	0,139	1,34	10	109	26,31	0,8737	165,230	2,19
3B		169	2,78 (397,5)	2	2,4	7,0E+05	0,184	0,139	1,33	20	172	27,76	0,8787	117,350	2,10
4B		168,7	2,81 (400,7)	2	2,4	6,9E+05	0,178	0,139	1,28	20	189	27,69	0,8743	121,840	2,18
5B		168,6	2,81 (400,7)	2	2,4	8,2E+05	0,186	0,138	1,35	20	230	27,74	0,8697	116,950	2,14
6B		168,7	2,79 (399)	2	2,4	6,3E+05	0,184	0,139	1,32	30	160	28,53	0,8758	91,020	2,15
7B		168,7	2,79 (398,4)	2	2,4	6,6E+05	0,185	0,138	1,33	30	155	28,11	0,8793	93,570	2,05
8B		168,8	2,79 (399)	2	2,4	E+05	0,182	0,139	1,31	50	108	28,09	0,8787	62,900	2,22
9B		169	2,80 (399,5)	2	2,4	E+05	0,187	0,137	1,36	50	102	27,13	0,8814	71,390	1,96
10B		168,9	2,78 (397,8)	2	2,4	E+05	0,178	0,139	1,28	75	142	29,98	0,8779	51,180	1,85
11B		169,4	2,79 (398,1)	2	2,4	E+05	0,174	0,141	1,24	75	141	32,41	0,8766	49,210	2,16
12B	Isopentano	168,5	4,28 (610,8)	1,25	1,5	E+05	0,210	0,149	1,41	10	13,4	31,07	0,8727	342730	2,69
13B		169,1	4,30 (614,5)	1,25	1,5	E+05	0,209	0,149	1,40	10	43,6	30,37	0,8751	376080	2,97
14B		170,5	4,36 (623,5)	2	2,4	E+05	0,185	0,163	1,13	20	125,7	33,47	0,8625	255980	2,44
15B		170,3	4,33 (619,1)	2	2,4	E+05	0,212	0,148	1,43	20	154,6	34,14	0,8564	251930	2,80
16B		170,3	4,30 (613,9)	1,25	1,5	E+05	0,180	0,164	1,09	30	61,5	32,58	0,871	213700	2,62
17B		169,3	4,29 (613,1)	1,25	1,5	E+05	0,181	0,165	1,10	30	111,9	33,5	0,8706	216200	2,50
18B		170	4,27 (610,2)	1,25	1,5	E+05	0,177	0,165	1,08	50	34,4	35,93	0,8704	217480	2,88
19B		169,7	4,30 (613,6)	1,25	1,5	E+05	0,180	0,162	1,11	50	32,7	37,68	0,868	128700	2,62
20B		169,8	4,28 (610,8)	1,25	1,5	E+05	0,177	0,162	1,10	75	46,3	35,32	0,8714	106170	2,75
21B		169,7	4,28 (610,8)	1,25	1,5	E+05	0,178	0,162	1,10	75	17,6	38,43	0,8683	75660	2,55
22B		171,1	4,35 (620,9)	1,25	1,5	E+05	0,180	0,162	1,11	120	42,5	32,78	0,8712	89110	4,39
23B		169,5	4,30 (613,6)	1,25	1,5	E+05	0,181	0,163	1,11	120	57,2	38,46	0,8699	87680	3,26

ES 2 591 328 T3

Tabla 4: Polimerizaciones en dispersión (de la invención)

Nº de ronda	Disolvente	Temperatura (°C)	Presión (MPa) ((psig))	Catalizador (micromol)	Cocatalizador (micromol)
1 (12B)		168,5	4,28 (610,8)	1,25	1,5
2 (13B)		169,1	4,30 (614,5)	1,25	1,5
3 (14B)		170,5	4,37 (623,5)	2	2,4
4 (15B)		170,3	4,33 (619,1)	2	2,4
5 (16B)		170,3	4,297 (613,9)	1,25	1,5
6 (17B)		169,3	4,292 (613,1)	1,25	1,5
7 (18B)		170	4,27 (610,2)	1,25	1,5
8 (19B)		169,7	4,295 (613,6)	1,25	1,5
9 (20B)		169,8	4,28 (610,8)	1,25	1,5
10 (21B)		169,7	4,28 (610,8)	1,25	1,5
11 (22B)		171,1	4,35 (620,9)	1,25	1,5
12 (23B)	Isopentano	169,5	4,295 (613,6)	1,25	1,5

ES 2 591 328 T3

Tabla 5: Polimerizaciones en dispersión (de la invención)

Nº de ronda	Eficacia consumido/g Zr (C2)	Fracción en moles de etileno	Fracción en moles de octeno	Moles de C2/C8	Hidrógeno (sccm)
1 (12B)	2,8E+05	0,210	0,149	1,41	10
2 (13B)	5,9E+05	0,209	0,149	1,40	10
3 (14B)	5,8E+05	0,185	0,163	1,13	20
4 (15B)	5,5E+05	0,212	0,148	1,43	20
5 (16B)	3,9E+05	0,180	0,164	1,09	30
6 (17B)	7,1E+05	0,181	0,165	1,10	30
7 (18B)	6,0E+05	0,177	0,165	1,08	50
8 (19B)	5,3E+05	0,180	0,162	1,11	50
9 (20B)	3,0E+05	0,177	0,162	1,10	75
10 (21B)	4,0E+05	0,178	0,162	1,10	75
11 (22B)	5,1E+05	0,180	0,162	1,11	120
12 (23B)	6,0E+05	0,181	0,163	1,11	120

ES 2 591 328 T3

Tabla 6: Polimerizaciones en disolución (Comparativas)

Nº de ronda	Disolvente	Temperatura (°C)	Presión (MPa) ((psig))	Catalizador (micromol)	Cocatalizador (micromol)
A (1B)		168,7	2,79 (398,4)	2	2,4
B (2B)		170,2	2,80 (399,8)	2	2,4
C (3B)		169	2,78 (397,5)	2	2,4
D (4B)		168,7	2,81 (400,7)	2	2,4
E (5B)		168,6	2,81 (400,7)	2	2,4
F (6B)		168,7	2,793 (399)	2	2,4
G (7B)		168,7	2,79 (398,4)	2	2,4
H (8B)		168,8	2,793 (399)	2	2,4
I (9B)		169	2,797 (399,5)	2	2,4
J (10B)		168,9	2,785 (397,8)	2	2,4
K (11B)	ISOPAR-E	169,4	2,787 (398,1)	2	2,4

Tabla 7: Polimerizaciones en disolución (Comparativo)

Nº de ronda	Eficacia consumido/g Zr (C2)	Fracción en moles de etileno	Fracción en moles de octeno	Moles de C2/C8	Hidrógeno (sccm)
A (1B)	6,1E+05	0,181	0,140	1,30	10
B (2B)	4,6E+05	0,185	0,139	1,34	10
C (3B)	7,0E+05	0,184	0,139	1,33	20
D (4B)	6,9E+05	0,178	0,139	1,28	20
E (5B)	8,2E+05	0,186	0,138	1,35	20
F (6B)	6,3E+05	0,184	0,139	1,32	30
G (7B)	6,6E+05	0,185	0,138	1,33	30
H (8B)	4,8E+05	0,182	0,139	1,31	50
I (9B)	4,1E+05	0,187	0,137	1,36	50
J (10B)	5,8E+05	0,178	0,139	1,28	75
K (11B)	5,5E+05	0,174	0,141	1,24	75

ES 2 591 328 T3

Tabla 8: Polímeros de la invención

N° de ronda	Rendimiento (g)	% en peso de incorp. de octeno	Densidad (g/cc)	Mw (abs) g/mol	MWD Mw(abs)/Mn(abs)	I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂
1 (12B)	13,4	31,07	0,8727	342.730	2,69	Bajo	
2 (13B)	43,6	30,37	0,8751	376.080	2,97		
3 (14B)	125,7	33,47	0,8625	255.980	2,44		
4 (15B)	154,6	34,14	0,8564	251.930	2,80		
5 (16B)	61,5	32,58	0,871	213.700	2,62		
6 (17B)	111,9	33,5	0,8706	216.200	2,50	0,02	18,46
7 (18B)	34,4	35,93	0,8704	217.480	2,88		
8 (19B)	32,7	37,68	0,868	128.700	2,62	1,35	11,44
9 (20B)	46,3	35,32	0,8714	106.170	2,75	3,26	8,69
10 (21B)	17,	38,43	0,8683	75.660	2,55		
11 (22B)	42,5	32,78	0,8712	89.110	4.39	6,92	10,62
12 (23B)	57,2	38,46	0,8699	87.680	3.26	7.92	10,93

Tabla 9: Polímeros comparativos

Nº de ronda	Rendimiento (g)	% en peso de incorp. de octeno	Densidad (g/cc)	Mw(abs) (g/mol),	Mw(abs)/Mn(abs)	I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂
A (1B)	170	27,66	0,8684	152.480	2,06	0,27	9,78
B (2B)	109	26,31	0,8737	165.230	2,19	0,071	11,35
C (3B)	172	27,76	0,8787	117.350	2,10	0,58	9,04
D (4B)	189	27,69	0,8743	121.840	2,18	0,71	8,32
E (5B)	230	27,74	0,8697	116.950	2,14	0,88	8,99
F (6B)	160	28,53	0,8758	91.020	2,15	2,8	7,48
G (7B)	155	28,11	0,8793	93.570	2,05	2,31	7,42
H (8B)	108	28,09	0,8787	62.900	2,22	9,5	7,01
I (9B)	102	27,13	0,8814	71.390	1,96	7,85	6,76
J (10B)	142	29,98	0,8779	51.180	1,85	38,06	7,22
K (11B)	141	32,41	0,8766	49.210	2,16	41,67	6,97

Tabla 10: Polímeros comerciales

Nº comercial	% en peso de incorp. de octeno	Densidad (g/cc)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂
L*	28,4	0,885	98.807	2,3	1	7,9
M**	18,	0,902	112.322	2,9	1	9,0
*L = Elastómero de poliolefina ENGAGE 8003						
**M = Plastómero de poliolefina AFFINITY PL1880						

5

La partición de la alimentación, antes y después de completar la reacción, en la ronda nº 2 se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11

Fase	Fracción en moles de octeno	Fracción en moles de etileno	Relación en moles etileno: Octeno
Antes de la reacción			
Disolvente	0,16	0,179	1,09
Al final de la reacción			

Fase	Fracción en moles de octeno	Fracción en moles de etileno	Relación en moles etileno: Octeno
Antes de la reacción			
Disolvente	0,14	0,17	1,22
Polímero	0,18	0,14	0,76

- Las tablas 4-7 describen algunas de las condiciones experimentales, que incluyen la presión del reactor, la temperatura, y la concentración de hidrógeno, para las polimerizaciones en dispersión de la invención y las polimerizaciones en disolución comparativas. Las tablas 8 y 9 ilustran las propiedades del polímero para las diferentes condiciones de reactor. Al aumentar la concentración de hidrógeno, a una concentración de monómero-comonomero dada, se disminuyó el peso molecular en rondas repetidas. Sin embargo, se descubrió que a una concentración de hidrógeno dada, la polimerización en isopentano dio como resultado un polímero con mayor peso molecular que la realizada en ISOPAR-E (comparar Ronda 1 (Tabla 8) y Ronda A (Tabla 9)). Asimismo, se ha descubierto que, después de la "formación de dos fases líquidas" en isopentano, la solubilidad del hidrógeno en la fase polimérica fue todavía inferior en un factor de seis, si se compara con la del disolvente isopentano, que dio como resultado un polímero con mayor peso molecular, independientemente de la fase en la que éste se formó. Esta influencia del hidrógeno también se reflejó en el índice de fluidez y en la relación I_{10}/I_2 . Las muestras realizadas a una menor concentración de hidrógeno presentaron un bajo índice de fusión, y este valor aumentó tras aumentar la concentración de hidrógeno, debido a la correspondiente disminución del peso molecular.
- También se ha descubierto, como se muestra en la Figura 4 (véanse las tablas 8 y 9), que los polímeros de la invención tienen una mayor incorporación de octeno, lo que lleva a una menor densidad del polímero. Esta mayor incorporación de octeno se puede explicar por un cambio en la relación etileno:octeno después de la formación de dos fases (aumenta en la fase de disolvente, y disminuye en la fase de polímero). Específicamente, como se muestra en la Tabla 11, se ha descubierto que la relación etileno:octeno cambió desde un valor inicial de 1,09, para la disolución, hasta 0,76, en la fase de polímero, debido a la mayor solubilidad del octeno en la fase de polímero. El aumento de la solubilidad del octeno en la fase de polímero lleva a una mayor incorporación de octeno, y por lo tanto a una menor densidad del polímero. También se ha descubierto que, como se muestra en la Figura 5 (véanse las tablas 8 y 9), los polímeros de la invención tienen unas distribuciones de peso molecular más anchas ($M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$), si se compara con los polímeros comparativos, a densidades de polímero similares. Así, los polímeros de la invención tienen mayores pesos moleculares ($M_w(\text{abs})$), usando aproximadamente la misma concentración de hidrógeno que en las polimerizaciones en disolución. Los polímeros de la invención también tienen una mayor incorporación de octeno, y más, o cantidades comparables de ramificaciones de cadena larga. Así, los polímeros de la invención deben tener una procesabilidad mejorada (MWD y M_w) y tenacidad mejorada (cantidad de incorporación de octeno), en comparación con los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

- 1.** Un procedimiento de polimerización que comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende uno o más tipos de monómero, al menos un catalizador, y al menos un disolvente, para formar una dispersión polimérica, con una fase rica en disolvente y una fase rica en polímero, y
- 5 en donde, el al menos un catalizador es soluble en al menos un disolvente, y

 en donde, el polímero forma una fase dispersa en el disolvente, en donde la fase dispersa es una fase líquida, y

 en donde, el al menos un disolvente es un hidrocarburo.
- 2.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de polimerización es mayor que el punto de fusión superior del polímero, como se determinó por DSC.
- 10 **3.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la polimerización se lleva a cabo a una presión P y a una temperatura T, y en donde T es mayor que la temperatura crítica inferior de disolución T (LCST).
- 4.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la T es menor que, o igual a, 200°C.
- 15 **5.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la P es menor que, o igual a, 10 MPa bar.
- 6.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de polímero en la polimerización es menor que, o igual a, 60 por ciento en peso, en base al peso de la dispersión polimérica.

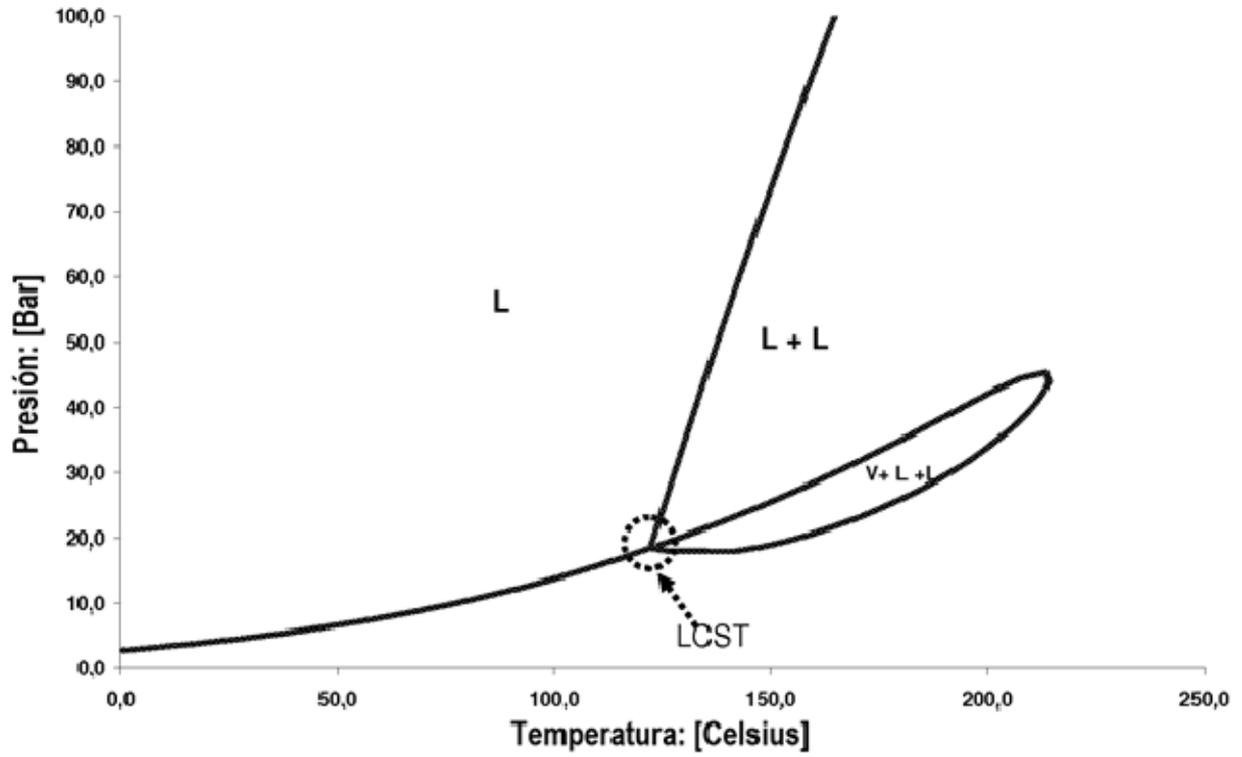


FIGURA 1

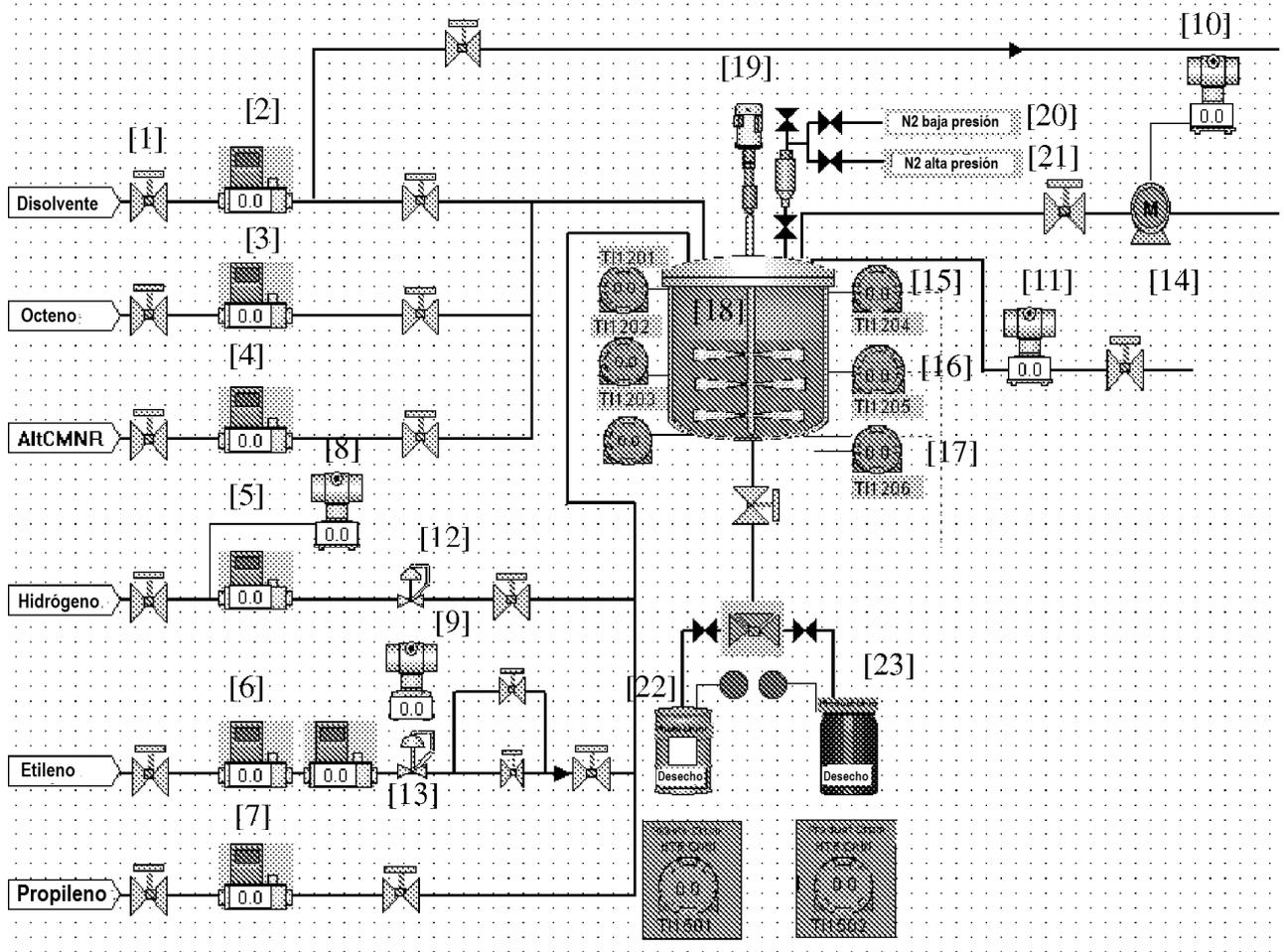


FIGURA 2

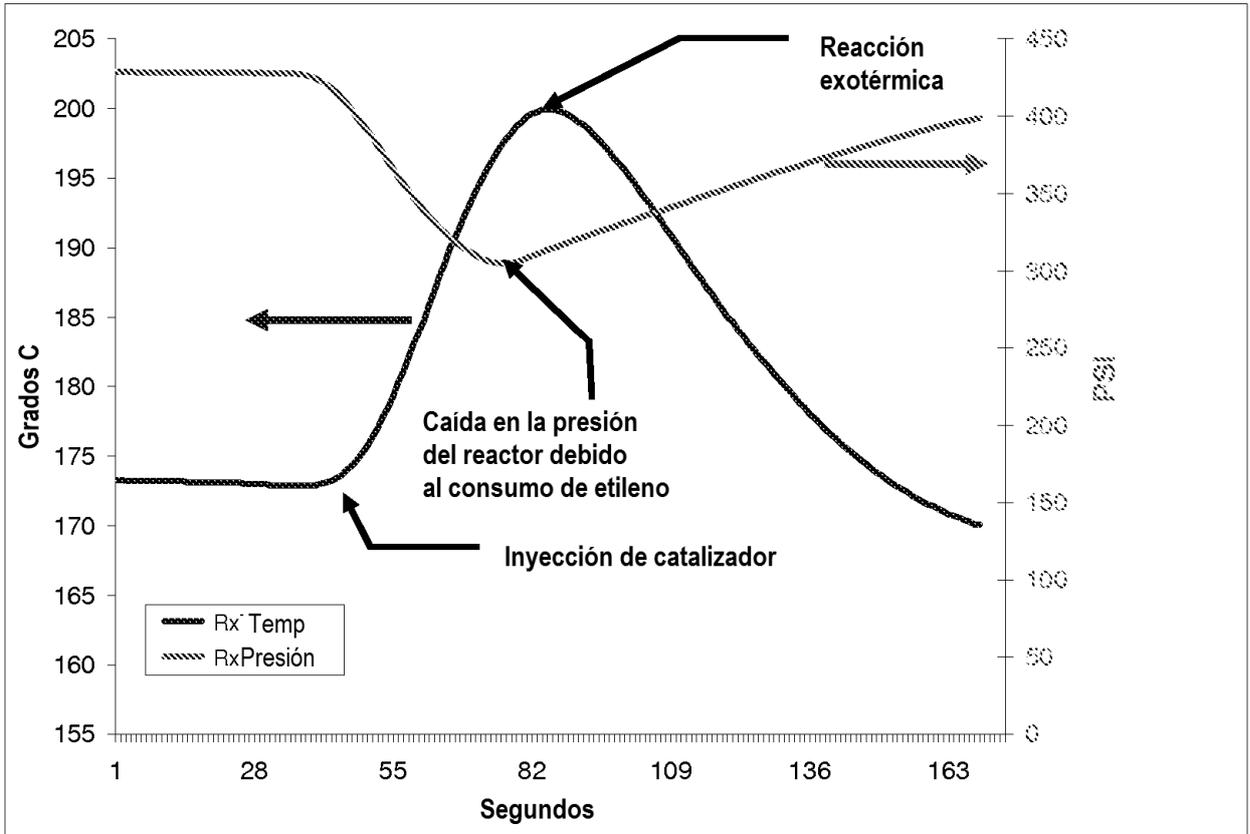


FIGURA 3

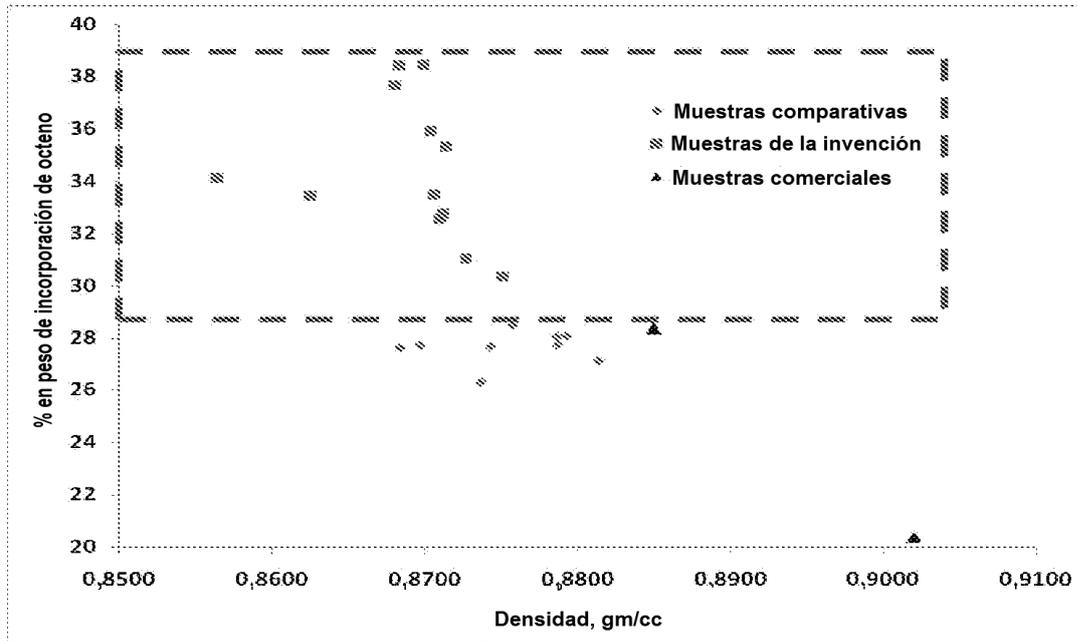


FIGURA 4

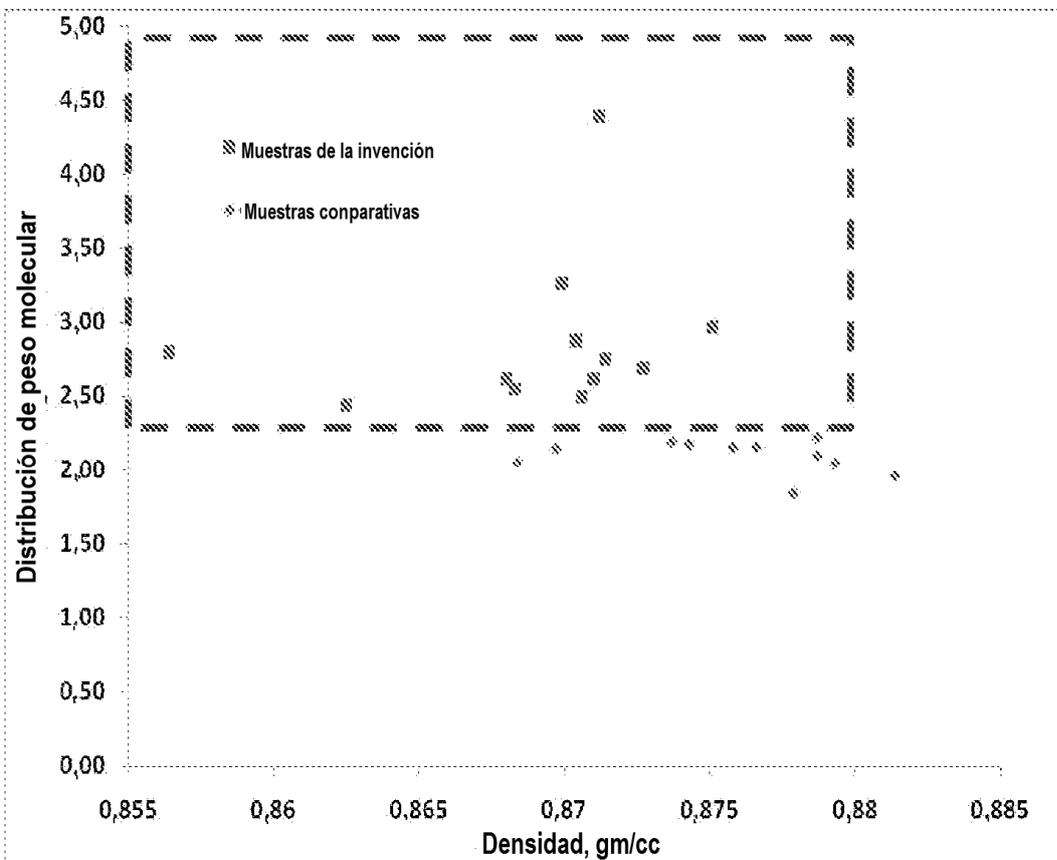


FIGURA 5