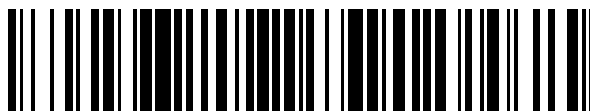


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 361**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2011** **PCT/KR2011/005227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012** **WO12008794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2011** **E 11807079 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2593489**

54 Título: **Copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas**

30 Prioridad:

15.07.2010 KR 20100068383

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)

1 Marina Boulevard, 28-00
Singapore 018989, SG

72 Inventor/es:

KWON, SEUNG BUM;
HAM, HYEONG TAEK;
CHAE, SUNG SEOK;
OH, SE WON y
JUNG, HYUN WOOK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 623 361 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

Copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas

Campo técnico

5 La presente invención se relaciona con un copolímero de etileno, y más particularmente, a un copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas sin reducir la resistencia al impacto y rigidez.

Antecedente de la técnica

10 Una resina de polietileno tiene propiedades mecánicas afectadas por su peso molecular y distribución del peso molecular de la misma, y de esta forma, se aplica en diferentes campos. Generalmente, entre más alto sea el peso molecular de la resina de polietileno, mejor conduce a las propiedades mecánicas de la misma; sin embargo, el polietileno con peso molecular alto tiene baja fluidez, que causa dificultad en el procedimiento de procesamiento. Esto puede ser una seria desventaja en el moldeo por extrusión o inyección, que requiere deformación rápida a una rata de cizallamiento alta.

15 Por lo tanto, se han continuado los estudios sobre métodos para mejorar la capacidad de trabajo de productos mediante copolimerización de etileno con α -olefinas, tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, mientras se mantienen las propiedades mecánicas de los productos de polietileno, tal como resistencia al impacto y similares. Especialmente, el mercado requiere una gran cantidad de productos que tienen tanto excelente capacidad de procesamiento como excelente resistencia al impacto. La capacidad de procesamiento generalmente se mejora controlando un peso molecular promedio ponderado (M_w) para reducir o reducir el control de una distribución de peso molecular representada por una proporción de un peso molecular promedio ponderado (M_w) y un peso molecular promedio nominal (M_n), (es decir, M_w/M_n). Esto resulta en capacidad de procesamiento mejorada pero con resistencia al impacto deteriorada. Cuando se lleva a cabo la copolimerización de etileno con α -olefina que tiene una densidad relativamente baja con el fin de prevenir el deterioro en la resistencia al impacto, rigidez de productos se disminuye incluso aunque la resistencia al impacto se pueda mantener a un nivel igual. La disminución en rigidez de los productos destinados para unos más ligeros y delgados pueden causar deformación cuando son doblados o apilados.

25 Por esta razón, el registro de patente coreano No. 0262024 ha propuesto un copolímero de olefina caracterizado porque el polímero de olefina es un polímero de olefina sustancialmente lineal que tiene: a) una proporción de flujo de fusión (I_{10}/I_2) de 5.63 o más, b) una distribución de peso molecular (M_w/M_n), definido por la ecuación: $M_w/M_n < (I_{10}/I_2) - 4.63$, y c) una rata de cizallamiento crítica al inicio de la fractura superficial por fusión 50% o más grande que la rata de cizallamiento crítica al inicio de la fractura superficial por fusión de un polímero de olefina lineal que tiene aproximadamente la misma I_2 y M_w/M_n .

30 Las técnicas previas relevantes adicionales comprenden los documentos US 2010/113720A1 y KR 10 2010 031 461 A.

Divulgación de la invención

Problema técnico

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas sin reducir la resistencia al impacto y rigidez en comparación con el copolímero de etileno existente que tiene la misma distribución de peso molecular, índice de fusión, y densidad.

40 Otro objetivo de la presente invención es determinar una característica reológicas de un copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas, que proporciona por lo tanto una correlación del mismo con mejoramiento de la capacidad de procesamiento y aplicaciones de los mismos.

Solución al problema

45 La presente invención proporciona un copolímero de etileno obtenido por polimerización de etileno y un comonómero de α -olefina (C3-C18), en el que el copolímero de etileno tiene una energía de activación de 40 kJ/mol o más y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2.4 o más, y satisface las ecuaciones 1 y 2 abajo en la sección donde un torque oscilatorio ($\mu N.m$) es 60 a 6,000 $\mu N.m$.

[Ecuación 1]

$$P \leq 168.8 - 97.4 \times t + 32.2 \times t^2 - 4.0 \times t^3$$

[Ecuación 2]

$$P \geq 204.3 - 157.7 \times t + 58.0 \times t^2 - 7.5 \times t^3$$

En las ecuaciones 1 y 2 anteriores, t es un torque oscilatorio ($\mu\text{N.m}$) y P es un ángulo de fase ($^\circ$).

A continuación, se describirá la presente invención en mayor detalle.

5 Entretanto, a menos que términos técnicos usados aquí se definan de otra manera, estos tienen significados entendidos por aquellos expertos en la técnica a los cuales la presente invención pertenece. Se omitirá una descripción innecesaria de las funciones y componentes conocidos que pueden oscurecer la esencia de la presente invención.

10 Las ecuaciones 1 y 2 anteriores representan la relación entre el torque oscilatorio, t, y el ángulo de fase, P, de un copolímero de etileno con resistencia al impacto mejorada y alta elasticidad y rigidez en una sección donde un torque oscilatorio es 60 a 6,000 $\mu\text{N.m}$ en el análisis de Van-Gurp Palmen en base a resultados de análisis de características reológicas (viscosidad de cizallamiento cinemática).

15 El análisis de Van-Gurp Palmen, como se describió en [Van Gurp etc., Rheology Bulletin, Vol. 67, p.5-8(1998)], es un método de análisis reológico para comparar directamente polímeros que tienen diferentes propiedades químicas diferentes entre sí. El análisis de Van-Gurp Palmen compara la variación en ángulo de fase de acuerdo con el torque oscilatorio o módulo complejo mediante análisis de características reológicas bajo condiciones de cizallamiento. Aquí, a medida que el ángulo de fase es más pequeño, el módulo complejo también tiende a ser más pequeño. En el caso de un copolímero de α -olefina, a medida que el ángulo de fase se aumenta para estar más cerca a 90° , se muestra una región plana en la que el módulo complejo es constantemente mantenido. A través de este método, la distribución de peso molecular, polidispersidad, grado de rama de cadena larga, o similares se pueden confirmar.

20 Un copolímero de etileno con elasticidad y capacidad de procesamiento mejoradas de acuerdo con la presente invención se desvía de la tendencia general de este copolímero de α -olefina lineal, y elasticidad más alta y capacidad de procesamiento superior del copolímero de etileno conduce a una gran desviación de ésta tendencia.

Los ejemplos de acuerdo con la presente invención exhiben diferentes comportamientos de ejemplos comparativos con respecto a la variación en el ángulo de fase de acuerdo con el cambio en el torque oscilatorio, y que satisface las ecuaciones 1 y 2 anteriores.

25 Ya que el copolímero de etileno de la presente invención satisface las ecuaciones 1 y 2 anteriores, exhibe excelente capacidad de procesamiento y elasticidad sin deterioro en la resistencia de impacto y rigidez, en comparación con un copolímero de α -olefina general, es aplicable en productos destinados a unos más ligeros y delgados.

30 La presente invención proporciona un copolímero de etileno por polimerización de etileno y un comonómero de α -olefina (C3-C18). El comonómero de α -olefina (C3-C18) puede ser uno o más seleccionado de propileno 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y una mezcla de los mismos. Usar comonómeros de α -olefina da fluidez al homopolímero de etileno y permite la preparación de un copolímero de etileno con peso molecular alto, que mejora por lo tanto las propiedades mecánicas del mismo, tal como resistencia al impacto. El contenido de α -olefina incluido en 100% en peso del copolímero de etileno de la presente invención es 1 a 40% en peso, preferiblemente 1 a 30% en peso, y más preferiblemente 1 a 20% en peso. Cuando el contenido de α -olefina es menos de 1% en peso, el copolímero de etileno ha incrementado su rigidez pero disminuido la resistencia al impacto, y de esta forma es difícil usarlo en películas, compuestos, láminas, tubos o productos de moldeo por soplado que requieren resistencia al impacto. Cuando el contenido de α -olefina es superior al 20% en peso, el copolímero de etileno tiene una resistencia al impacto incrementada pero una rigidez reducida, y por lo tanto es difícil de aplicar solo a productos moldeados tales como películas, compuestos, láminas, tubos o productos de moldeo por soplado.

40 El copolímero de etileno tiene un índice de fusión de 0.5 a 20g/10min, preferiblemente 0.5 a 10g/10min, más preferiblemente 0.5 a 5g/10min. Cuando el índice de fusión es menor de 0.5g/10min, la distribución de peso molecular no es amplia, y de esta forma las ventajas de la reacción multietapa no se muestran. Cuando el índice de fusión es mayor de 20g/10min, las propiedades físicas se deterioran debido a un peso molecular bajo.

La presente invención proporciona un copolímero de etileno que tiene una energía de activación (E_a) de 40kJ/mol o más, preferiblemente 40 a 100 kJ/mol.

5 Cuando la energía de activación es menor de 40kJ/mol, las características de la burbuja se vuelven no uniformes para causar deterioro en la apariencia externa. Por lo tanto, en términos de mejorar las características de la burbuja, la energía de activación de 40kJ/mol o más, preferiblemente 40 a 100 kJ/mol, es preferible en la suavización de una superficie de un moldeo en que se forma espuma a presión.

El copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2.4 o más, preferiblemente 2.4 a 30.

10 Un caso donde la distribución de peso molecular es menor de 2.4 no tiene una diferencia significativa en comparación con un caso donde se usan un reactor individual y un catalizador de sitio individual, y no tienen efectos en controlar la densidad y distribución del peso molecular, que causa una disminución en el incremento de la capacidad de procesamiento y propiedades físicas.

También, la presente invención proporciona un copolímero de etileno que tiene un ángulo de fase (P) que satisface una relación con un torque oscilatorio (t) en las ecuaciones 1 y 2 abajo.

[Ecuación 1]

$$P \leq 168.8 - 97.4 \times t + 32.2 \times t^2 - 4.0 \times t^3$$

[Ecuación 2]

$$P \geq 204.3 - 157.7 \times t + 58.0 \times t^2 - 7.5 \times t^3$$

15 En las ecuaciones 1 y 2 anteriormente, t es un torque oscilatorio ($\mu\text{N.m}$) y P es un ángulo de fase ($^\circ$).

Adicionalmente, la presente invención proporciona un copolímero de etileno que tiene un valor de opacidad de 2 a 16. El valor de opacidad también es un factor importante para las características de los productos en el momento de la aplicación a películas o moldeados. Un copolímero de etileno de rigidez alta preparado por un catalizador de Ziegler-Natta convencional exhibe un valor de opacidad alto, y así una baja transmisión de rayos visibles, por lo cual tienen dificultad en preparar productos transparentes. El copolímero de etileno de la presente invención tiene un valor de opacidad bajo y una alta transparencia, que obtiene por lo tanto un producto de alta rigidez con excelente resistencia al impacto.

25 Como para un copolímero de etileno de acuerdo con la presente invención, un contenido de sustancia extraíble determinado mediante medición de volátiles no está presente, o preferiblemente 3.0% en peso o menos, más preferiblemente 0.1 a 2.0% en peso. Se puede determinar la medición de volátiles de los datos obtenidos de un análisis de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, y se puede medir por una proporción de un máximo de fracción soluble generado por elución a 35°C por 10 minutos al máximo de cristalización total. El contenido de sustancia extraíble puede ser preferiblemente 3.0% en peso o menos, ya que el material residual extraído después de la the polimerización puede causar deterioro en propiedades físicas del copolímero de etileno, que incluye resistencia al impacto.

30 Cuando el copolímero de etileno que satisface los requerimientos anteriores se aplica a una película, se puede incluir la presente invención en una película monocapa, o en una o más capas de una película multicapa.

35 También, la presente invención puede ser aplicable a cualquier campo en el cual se pueden usar copolímeros de etileno, adicionalmente a la película. Por ejemplo, la presente invención también es aplicable a productos de moldeo por inyección que contienen el copolímero de etileno del mismo, y productos compuestos, láminas, tubos y moldes de soplado que usan los mismos, pero su uso no está limitado a los mismos.

40 El copolímero de etileno de la presente invención se preparó realizando un método que incluye (a) preparar un primer copolímero que tiene una densidad de 0.860 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión (MI) de 0.001 a 2.0 g/10min; y (b) preparar el copolímero de etileno que tiene una densidad de 0.910 ~ 0.960 g/cm³ y un índice de fusión (MI) de 0.5 ~ 20 g/10min mediante el uso del primer copolímero.

El copolímero de etileno final preparado mediante el método de preparación anterior tiene una densidad de 0.910 a 0.960g/cm³, ventajosamente 0.910 a 0.930g/cm³. La densidad es un factor que determina una resistencia mecánica

del copolímero de etileno, que incluye resistencia al impacto. Un copolímero de etileno que retiene la densidad del intervalo anterior se usa ventajosamente en películas, compuestos, láminas, tubos o productos de moldeo por soplado que requieren resistencia al impacto.

1. Composición del catalizador

- 5 Se usa la composición del catalizador en las etapas (a) y (b) anteriores, incluye cloruro de bis-(2-fenilfenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (1V).

La composición del catalizador puede incluir adicionalmente un cocatalizador, que puede ser seleccionado de un compuesto de boro, un compuesto de aluminio o una mezcla de los mismos.

- 10 El compuesto de boro utilizable como el cocatalizador en la presente invención puede ser seleccionado de compuestos representados por la fórmula química 2, 3, o 4 abajo, como se mostró en la patente US No. 5,198,401.

Fórmula química 2 $B(R^{31})_3$

Fórmula química 3 $[R^{32}] + [B(R^{31})_4] -$

Fórmula química 4 $[(R^{33})_q ZH]^+ [B(R^{31})_4]^-$

- 15 En las fórmulas químicas 2 a 4, B es un átomo de boro; R^{31} es fenilo o feniloxi, que puede ser sustituido adicionalmente con tres a cinco sustituyentes seleccionados de un átomo de flúor, alquilo (C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor, o alcoxi (C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor; R^{32} es un radical de cicloalquilo (C5-C7), radical de alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20), o radical de ara (C6-C30) alquilo (C1-C20), tal como el radical de trifenilmetilo; Z es nitrógeno o átomo de fósforo; R^{33} es un radical de alquilo (C1-C20) o anilino que está sustituido con dos grupos alquilo (C1-C4) junto con un átomo de nitrógeno; y q es un número entero de 2 o 3.

- 20 La proporción molar de metal M del núcleo: el átomo de boro es preferiblemente 1:0.1 a 50, más preferiblemente 1:0.5 a 15.

El compuesto de aluminio utilizable en la presente invención puede incluir un compuesto de aluminóxano representado por la fórmula química 5 o 6 abajo, un compuesto de órganoaluminio representado por la fórmula química 7 abajo, y un compuesto de hidrocarbilo de órganoaluminio representado por la fórmula química 8 o 9 abajo.

- 25 Fórmula química 5 $(-Al(R^{41})-O)_m$

Fórmula química 6 $(R^{41})_2 Al(-O(R^{41}))_p (R^{41})_2$

Fórmula química 7 $(R^{42})_r Al(E)_{3-r}$

Fórmula química 8 $(R^{43})_2 AlOR^{44}$

Fórmula química 9 $R^{43} Al(OR^{44})_2$

- 30 En las fórmulas químicas 5 a 9, R^{41} , R^{42} y R^{43} cada uno es independientemente alquilo (C1-C20) lineal o no lineal; m y p cada uno es independientemente un entero de 5 a 20; E es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno; r es un entero de 1 a 3; y R^{44} puede ser seleccionado de alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30).

Adicionalmente, la proporción molar del metal M del núcleo: átomo de aluminio es preferiblemente 1:1 a 1:2,000, más preferiblemente 1:5 a 1:1,000.

- 35 Adicionalmente, la proporción molar del metal M del núcleo: átomo de boro: átomo de aluminio es preferiblemente 1:0.1 a 50:1 a 1,000, más preferiblemente 1:0.5 a 15:5 a 500.

2. Procedimiento de polimerización de solución

- 40 Se realizó un procedimiento de polimerización para el copolímero de etileno de la presente invención en dos o más etapas, y de esta forma requiere dos o más reactores. Por lo tanto, se realizaron dos o tres etapas de polimerización para alcanzar una distribución de peso molecular amplia. La presente invención proporciona un método para preparar un copolímero de etileno, que incluye (a) polimerizar un primer polímero mediante polimerización de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) en la presencia de una composición de catalizador que contiene un catalizador de metal de transición de la fórmula química 1 mostrada del catalizador anterior en al menos un reactor; y

(b) pasar el primer copolímero preparado a partir de la etapa (a) a través de al menos otro reactor, que contiene el etileno o etileno y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) a una temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa (a), en la presencia de la misma composición del catalizador como se usó en la etapa (a), para preparar un polímero de etileno de temperatura alta que contiene etileno y una composición de comonómero de α -olefina (C3-C18).

Adicionalmente, la presente invención proporciona un método para preparar un copolímero de etileno, que incluye (a) polimerizar un primer copolímero por polimerización de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) en la presencia de una composición de catalizador que contiene un catalizador de metal transición de la fórmula química 1 en al menos un reactor; (b) preparar un segundo polímero por reacción del etileno o etileno y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) a una temperatura superior que la temperatura de reacción de la etapa (a) en la presencia de la misma composición del catalizador como se usó en la etapa (a) en al menos otros reactores; y (c) mezclar el primer copolímero con el segundo copolímero.

Adicionalmente, la presente invención está caracterizada porque el copolímero de etileno se puede preparar a una temperatura de reacción de 80 a 210°C para la etapa (a) y 90 a 220°C para la etapa (b), bajo una presión de 20 to 500 atm para cada etapa.

En la etapa (a), se puede realizar la polimerización en la presencia del catalizador o composición del catalizador, a una temperatura de 80 a 210°C, más preferiblemente 80 a 150°C bajo una presión de 20 a 500 atm, más preferiblemente 30 a 200 atm. Cuando la temperatura de reacción es inferior a 80°C, es difícil producir un polímero ya que la reacción no ocurre debido a la precipitación o dispersión insuficiente de los reactivos. Cuando la temperatura de reacción es mayor de 210°C, es imposible reparar un polímero que tenga un peso molecular predeterminado. Adicionalmente, cuando la presión se desvía del intervalo anterior, es difícil preparar un polímero que tenga un peso molecular requerido.

A continuación, en la etapa (b), se realizó la polimerización, como en la etapa (a), en la presencia del mismo catalizador o misma composición como se usó en la etapa (a) a una temperatura de 90 a 220°C, más preferiblemente 120 a 200°C, bajo la misma presión como aquella en la etapa (a). Cuando la temperatura es inferior a 90°C, se pueden precipitar los polímeros o se pueden preparar polímeros similares a aquellos obtenidos de la etapa (a), y de esta forma, la polimerización multietapa no es efectiva. Cuando la temperatura es superior a 220°C, el primero tiene un peso molecular que es muy bajo, que deteriora por lo tanto las propiedades físicas del polímero. Adicionalmente, la presión puede tener el mismo intervalo como en la etapa (a) debido a la misma razón como en la etapa (a).

Por otra parte, la presente invención intenta controlar las propiedades físicas de un copolímero de etileno que tiene un peso molecular uniforme y una distribución de densidad multimodal mediante condiciones de procedimiento de ajuste diferente de las etapas (a) y (b), tales como una cantidad de etileno, una cantidad de hidrógeno, una rata de conversión y similares. Especialmente, la presente invención intenta mejorar las propiedades físicas de la resina final, tales como la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto mediante la preparación de una proporción predeterminada de polímero de alto peso molecular y baja densidad en la etapa (a) para optimizar las moléculas de unión en la estructura molecular del mismo. La presente invención intenta preparar un copolímero de etileno que tiene un peso molecular de diferente intervalo y una densidad de diferente intervalo a partir del polímero preparado en la etapa (a), mediante, en la etapa (b), usando el mismo catalizador o composición de catalizador tal como se usa en la etapa (a) para la realización de una polimerización a una temperatura más alta que la etapa (a). Aunque el polímero resultante no tiene otra opción que exhibir una distribución de peso molecular y una distribución de densidad estrechas debido a la naturaleza del catalizador de metal de transición de la invención, se puede lograr distribución de peso molecular y distribución de densidad amplias según lo deseado por el fabricante mediante la reacción de varias etapas.

En la reacción multietapa, los reactores pueden estar dispuestos en serie o en paralelo

La figura 1 es una vista esquemática de una disposición en serie de reactores de acuerdo con una realización a manera de ejemplo de la presente invención. Con referencia a la Figura 1, la disposición en serie de reactores de la presente invención incluye una bomba 11 de alimentación de primera etapa, un enfriador 12 de alimentación de primera etapa, un calentador 13 de alimentación de reactor de primera etapa, un reactor 14 de baja temperatura de primera etapa, una alimentación 15 de catalizador de reactor de temperatura baja de primera etapa 15, un reactor 16 de alta temperatura de segunda etapa conectado en serie, una alimentación 17 de catalizador de reactor de alta temperatura de segunda etapa, una bomba 18 de alimentación de reactor de segunda etapa, un enfriador 19 de alimentación de segunda etapa, un calentador 20 de alimentación de segunda etapa, una alimentación 21 de reactor de segunda etapa y una alimentación 22 de hidrógeno.

Por lo tanto, de acuerdo con una reacción en serie de la presente invención, los reactivos excepto un catalizador se alimentan en el reactor 14 de baja temperatura de primera etapa con un regulador de temperatura que consiste en el refrigerador 12 de alimentación del reactor de primera etapa y el calentador 13 de alimentación del reactor de primera etapa, a través de la bomba 11 de alimentación de reactor de la primera etapa, y el catalizador se alimenta en el mismo

a través de la alimentación 15 del catalizador de reactor de baja temperatura de la primera etapa. Entonces, la etapa (a) se realiza a una temperatura más baja que la etapa de reactor de temperatura alta.

El polímero que pasa a través de la etapa (a) es alimentado directamente al reactor 16 de alta temperatura de segunda etapa conectado en serie con el refrigerador 19 de alimentación del reactor de segunda etapa y el calentador 20 de alimentación del reactor de segunda etapa y se alimenta un catalizador en el mismo a través de la alimentación 17 de catalizador del reactor de alta temperatura de segunda etapa. Entonces, la alimentación de un reactivo a través de la alimentación 21 del reactor de segunda etapa e hidrógeno a través de la alimentación 22 de hidrógeno se lleva a cabo por la bomba 18 de alimentación del reactor de segunda etapa, y luego la polimerización de la etapa (b) se realiza a una temperatura más alta que en la etapa (a). En un caso de la disposición en serie de los reactores, es necesario diseñar y controlar el sistema de reactor global, teniendo en cuenta la rata de conversión del etileno, la actividad del catalizador, y similares en la reacción de la primera etapa.

La Figura 2 es una vista esquemática de disposición paralela de reactores de acuerdo con otra realización a manera ejemplo de la presente invención. Haciendo referencia a la Figura 2, la disposición paralela de los reactores de la presente invención incluye una bomba 31 de alimentación de reactor de temperatura baja, una bomba 32 de alimentación de reactor de temperatura alta, un enfriador 33 de alimentación de reactor de temperatura bajo, un calentador 34 de alimentación de reactor de temperatura baja, un enfriador 35 de alimentación de reactor de temperatura alta, un calentador 36 de alimentación de reactor de temperatura alta, un reactor 37 de temperatura baja, una alimentación 38 de catalizador de reactor de temperatura baja, una alimentación 39 de catalizador de reactor de temperatura alta, un reactor 40 de temperatura alta, un mezclador 41 en línea, una alimentación 42 de reactor de temperatura alta, y una alimentación 43 de hidrógeno.

Por lo tanto, de acuerdo con una reacción paralela de la presente invención, los reactivos excepto un catalizador se alimentan en el reactor 37 de temperatura baja, en el que la temperatura se regula mediante el enfriador 33 de alimentación de temperatura baja y el calentador 34 de alimentación de temperatura baja, a través de la bomba 31 de alimentación de reactor de temperatura baja, seguido por la adición del catalizador a través de una alimentación 38 de catalizador de reactor de temperatura baja, y después se realiza la reacción mediante la etapa (a). De manera separada de pero simultáneamente con la etapa (a), los reactivos excepto un catalizador se alimenta en el reactor 40 de temperatura alta, en el que se regula la temperatura mediante el enfriador 35 de alimentación de temperatura alta y el calentador 36 de alimentación de temperatura alta, a través de alimentación 42 de reactor de temperatura baja, mientras se añade hidrógeno en el reactor 40 de temperatura alta a través de alimentación 43 de hidrógeno, seguido por la adición del catalizador a través de la alimentación 39 de catalizador de reactor de temperatura alta, y después se realiza la reacción mediante la etapa (b) a una temperatura más alta que la etapa (a). Se mezclan los reactivos de temperatura baja y temperatura alta usando el mezclador 41 en línea, para preparar un copolímero homogéneo. En un caso de la disposición paralela de reactores, se usa el mezclador en línea para mezclar homogéneamente soluciones de los respectivos reactores con el fin de obtener propiedades físicas uniformes del polímero. Para preparar un copolímero homogéneo se pueden utilizar baños de agitación y similares, así como el mezclador en línea para posibles operaciones unitarias.

En las etapas (a) y (b) de la presente invención, y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) preferiblemente contienen 60 a 99% en peso de etileno y 1 a 40% en peso de comonómeros de α -olefina, respectivamente. Cuando el contenido de etileno es inferior a 60%, las características de etileno son poco exhibidas debido al bajo contenido de etileno, que resulta en deterioro en las propiedades físicas de etileno. Cuando el contenido de etileno es mayor de 99% en peso, los efectos del copolímero se disminuyen.

También, en todas las etapas (a) y (b), el comonómero de α -olefina (C3-C18) puede ser seleccionado de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilo-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y una mezcla de los mismos. Entre ellos, se usan más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

También, en las etapas (a) y (b), un solvente orgánico usado en la polimerización es preferiblemente hidrocarburo (C3-C20). Los ejemplos específicos del solvente orgánico pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y similares.

Un copolímero de etileno preparado por un método de preparación de la presente invención se caracteriza porque contiene 10 a 70% en peso del polímero preparado en la etapa (a) y 30 a 90% en peso del polímero preparado en g/cm³, y el polímero preparado en la etapa (b) tiene un MI de 0,5 a 20,0 g/10 min y una densidad de 0,910 a 0,960 g/cm³.

Sobre todo, el polímero preparado en la etapa (a) está contenido en una cantidad de 10 a 70% en peso, preferiblemente 20 a 60% en peso. Cuando un contenido del polímero preparado en la etapa (a) es menos de 10% en peso, hay poca mejora en la resistencia al impacto. Cuando el contenido del polímero es más de 70% en peso, una película fabricada por el polímero tiene una transparencia notablemente deteriorada, de modo que se requiere una alta energía para procesamiento y se reduce la productividad.

- Adicionalmente, un peso molecular del polímero preparado en la etapa (a), de acuerdo con medición de MI (índice de fusión) en base a ASTM D2839, es un MI de 0.001 a 2.0 g/10 min, más preferiblemente 0.003 a 1.0 g/10 min. Cuando MI del polímero preparado en la etapa (a) es menos de 0.001 g/10 min, el polímero se vuelve demasiado rígido, lo que resulta en una pobre capacidad de procesamiento. Cuando es mayor de 2.0 g/10 min, No se muestra una mejora notable en las propiedades físicas generales del polímero, tales como la resistencia a la tracción, resistencia al impacto y similares. Adicionalmente, una densidad del polímero preparado en la etapa (a) es 0.860 a 0.940 g/cm³, más preferiblemente 0.880 a 0.915 g/cm³. Cuando la densidad del polímero es inferior de 0.860 g/cm³, se anticipa que una película fabricada por el polímero puede tener propiedades físicas pobres. Cuando es mayor de 0.940 g/cm³, la película se vuelve demasiado dura. El polímero preparado en la etapa (a) puede ser una resina que tiene un intervalo de densidad bajo, y esto es para mejorar las propiedades físicas de la resina finalmente preparada sintetizando una resina que tiene una distribución de monómero uniforme para copolimerización en la cadena de polímero, mediante el uso de un catalizador de metal de transición con un punto de activación individual, diferente de un catalizador Ziegler-Natta que muestra la distribución de copolímero no uniforme en la cadena de polímero.
- Entretanto, el polímero preparado en la etapa (b) está contenido en una cantidad de 30 a 90% en peso, más preferiblemente 40 a 80% en peso. Cuando un contenido del polímero preparado en la etapa (b) es menos de 30% en peso, la capacidad de procesamiento de la resina final y transparencia de la película se deterioran debido al peso molecular alto y copolímero de etileno de baja densidad preparado en la etapa (a). Cuando el contenido del polímero preparado en la etapa (b) es más de 90% en peso, el polímero preparado en la etapa (a) tiene un contenido reducido, que disminuye por lo tanto la resistencia ambiental de la resina y que deteriora las propiedades físicas de la resina, tal como resistencia al impacto, resistencia a la tracción, y similares.
- Adicionalmente, un peso molecular del polímero preparado en la etapa (b), de acuerdo con la medición de MI (índice de fusión) en base a ASTM D2839, es un MI de 0.5 a 20.0 g/10min, más preferiblemente 0.5 a 10.0 g/10 min. Cuando el polímero preparado en la etapa (b) tiene un MI de menos de 0.5 g/10 min, se sobrepone el polímero preparado en la etapa (a) en un intervalo de peso molecular, y de esta forma, una distribución del peso molecular del mismo no es amplia. Por lo tanto, no se muestran las ventajas de una reacción multietapa. Cuando el polímero preparado en la etapa (b) tiene un MI de más de 20 g/10 min, las propiedades físicas de los mismos se deterioran debido al peso molecular bajo.
- Adicionalmente, el polímero producido en la etapa (b) preferiblemente tiene una densidad de 0.910 a 0.960 g/cm³. Cuando la densidad del mismo es menos de 0.910 g/cm³, se incluye la densidad del mismo en el intervalo de densidad del polímero preparado en la etapa (a), y de esta forma, la polimerización mediante etapas no es efectiva. Cuando la densidad del mismo es más de 0.960 g/cm³, una película fabricada por el polímero es muy rígida. Por lo tanto, intervalos de densidad del polímero preparado en la etapa (a) y el polímero preparado en la etapa (b) se regulan para establecer un intervalo de densidad en el cual las propiedades físicas de la resina se optimizan.
- Además, el copolímero de etileno preparado mediante el método de la presente invención puede incluir un copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³, y un copolímero de etileno de muy o ultra baja densidad (VLDPE o ULDPE) que tiene una densidad de 0.910 a 0.920 g/cm³.
- El copolímero de etileno preparado de acuerdo con el método anterior tiene un índice de distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2.4 o más, preferiblemente 2.4 a 30.
- Un copolímero de etileno de la presente invención está diseñado para tener una distribución de peso molecular amplia, tal como al menos la distribución de peso molecular bimodal, capaz de mejorar la capacidad de procesamiento, de una distribución de peso molecular estrecha que es la característica del copolímero de etileno mediante un catalizador de punto de activación individual convencional, que usa el procedimiento de reacción de multietapa anterior.
- Por esta razón, se controló un copolímero de etileno preparado mediante el uso del procedimiento y catalizador de acuerdo con la invención para tener un índice de distribución de peso molecular (peso molecular promedio ponderado dividido por el peso molecular promedio nominal) de 2.4 o más, preferiblemente 2.4 a 30, que mejora de esta forma tanto la capacidad de procesamiento como las propiedades físicas del mismo.
- Por lo tanto, el copolímero de etileno preparado a través de las etapas (a) y (b) preferiblemente tiene un índice de distribución de peso molecular de 2.3 a 30. Cuando el índice de distribución de peso molecular es menos de 2.4, no hay diferencia significativa en comparación con el caso de usar un reactor individual y un catalizador de punto de activación individual, y de esta forma, los efectos de control de la densidad y distribución de peso molecular no son efectivos, que deterioran por lo tanto el mejoramiento de la capacidad de procesamiento o propiedades físicas.
- De acuerdo con la presente invención, etileno y comonómero de α -olefina (C3-C18) alimentado en las etapas (a) y (b) se disuelven en el solvente antes de ser alimentados en el reactor. Antes de mezclar y disolver el etileno y el comonómero en el solvente, el etileno, el comonómero y el solvente se someten a un procedimiento de purificación para retirar la humedad, el oxígeno, el monóxido de carbono y otras impurezas metálicas, que pueden actuar como

venenos potenciales para el catalizador. Las sustancias usadas en este procedimiento de purificación pueden incluir tamices moleculares, aluminio activado, gel de sílice, o similares, como se conoce en la técnica.

Además, las materias primas alimentadas en las etapas (a) y (b) son enfriadas o calentadas a través de un procedimiento de intercambio de calor antes de que sean alimentadas, y se controla una temperatura dentro del reactor a través de este procedimiento. Por lo tanto, el control de temperatura del reactor es un procedimiento de reactor adiabático sin intercambio de calor a través de la pared del reactor, y el control del calor de reacción cambia la temperatura del solvente y una corriente de monómero que fluye en el reactor, que controla así la temperatura dentro del reactor.

De acuerdo con la presente invención, el etileno, el comonómero, el catalizador, el solvente, y similares pueden ser alimentados adicionalmente antes de la etapa (b), y se controlan para tener temperaturas predeterminadas a través del intercambio de calor. En general, el catalizador se alimenta de manera separada de otras materias primas cuando se alimenta en cada etapa. Aquí, el catalizador se prepara preferiblemente mientras se mezcla previamente con o se disuelve en el solvente.

Por otra parte, cuando se sintetiza un polímero a través de la reacción de multietapa, se puede calcular el peso molecular y densidad del polímero para cada etapa y determinar mediante muestreo de la resina después de la etapa (a) y analizando la resina muestreada con el fin de medir las propiedades físicas del polímero preparado en la etapa (b) o una etapa adicional, y mediante análisis de las propiedades físicas del polímero producido finalmente después de la etapa (b).

Adicionalmente, en la medición de las propiedades físicas, estas pueden ser análogas a partir de las propiedades físicas de los polímeros producidos mediante reacciones de las respectivas etapas (a) y (b) en un reactor individual bajo las mismas condiciones de polimerización, tal como la misma temperatura de reacción, presión, solvente, reactivos, catalizador y tiempo de reacción. Alternativamente, se pueden analizar calculando valores de mismos para las respectivas etapas (a) y (b) en la reacción multietapa, como se divulgó en B. Hagsroem Conference on Polymer Processing, 1977.

Entretanto, el tiempo de residencia en cada etapa (a) y (b) se determina mediante el volumen designado y la salida por tiempo para cada etapa. La agitación apropiada se realiza en las etapas (a) y (b) para mantener las condiciones de operación de manera que las sustancias son homogéneas. El polímero de etileno o copolímero de etileno preparado finalmente se recuperó través de un procedimiento de eliminación del solvente apropiado.

Por lo tanto, se pueden obtener molduras de copolímero de etileno usadas como productos de moldeo por inyección, tales como una película monocapa, una película multicapa, un producto compuesto, un producto laminar, un producto de tubería o un producto de moldeo por soplado, se puede obtener usando el copolímero de etileno preparado a través de las etapas (a) y (b) o etapas (a) a (c).

Especialmente, la presente invención se puede moldear en una película de soplado y una película de colada para fabricar una película de empaquetado monocapa o multicapa, y puede aplicarse en diversos usos, tales como una película de contracción, una película de empaquetado de gran peso, un empaquetado congelado, una película de empaquetado automático, una envoltura de estiramiento, una bolsa y similares.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede preparar un copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal mediante síntesis multietapa de etileno y α -olefina, que mejora así tanto la elasticidad como la capacidad de procesamiento sin deteriorar la resistencia al impacto y la rigidez del copolímero de etileno.

Además, la presente invención puede preparar un copolímero de etileno con excelentes propiedades mecánicas, tales como resistencia al impacto, módulo de flexión, y similares, mediante el control de la densidad de la resina de polietileno, y la presente invención puede aplicarse a diversos usos tales como una película, un producto compuesto, un producto laminar, un producto de tubería, un producto de moldeo por soplado y similares, mediante el control de las propiedades físicas del copolímero de etileno.

Breve descripción de los dibujos

Los anteriores y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción de realizaciones a manera de ejemplo dadas en conjunción con los dibujos adjuntos, en los que:

Figura 1 es una vista esquemática de la disposición en serie de reactores de acuerdo con una realización a manera de ejemplo de la presente invención;

Figura 2 es una vista esquemática de la disposición paralela de reactores de acuerdo con otra realización a manera ejemplar de la presente invención; y

Figura 3 es una vista esquemática del análisis de Van-Gurp Palmen de otra realización a manera de ejemplo de la presente invención

5 Descripción detallada de los elementos principales

11: bomba 12 de alimentación de primera etapa: enfriador de alimentación de primera etapa

13: calentador 14 de alimentación del reactor de primera etapa: reactor de baja temperatura de primera etapa

15: alimentación 16 de catalizador de reactor de baja temperatura de primera etapa: reactor de alta temperatura del segundo tipo de serie

10 17: alimentación 18 de catalizador de reactor de alta temperatura de segunda etapa: bomba de alimentación de reactor de segunda etapa

19: enfriador 20 de alimentación de reactor de segunda etapa: calentador de alimentación de reactor de segunda etapa

21: alimentación 22 de reactor de segunda etapa: alimentación de hidrógeno

31: bomba 32 de alimentación del reactor de temperatura baja: bomba de alimentación del reactor de temperatura alta

15 33: enfriador 34 de alimentación del reactor de baja temperatura: calentador de alimentación del reactor de baja temperatura

35: enfriador 36 de alimentación del reactor de alta temperatura: calentador de alimentación del reactor de alta temperatura

37: reactor 38 de baja temperatura: alimentación del catalizador de reactor a baja temperatura

20 39: alimentación 40 de catalizador de reactor de alta temperatura: reactor de alta temperatura

41: mezclador 42 en línea: alimentación de reactor de alta temperatura

43: alimentación de hidrógeno

Mejor modo de llevar a cabo la invención

25 A continuación, se describirá la presente invención en detalle con referencia a los siguientes ejemplos, que son únicamente para ilustrar la presente invención pero no pretenden limitar el alcance protector de la invención.

A menos que se describa lo contrario, todos los experimentos para sintetizar ligandos de catalizadores se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk o de cabina con guantes. Se reflujo un solvente orgánico en la reacción en la presencia de metal de sodio y benzofenonas para eliminar la humedad, y después se destiló directamente antes del uso. El análisis de ¹H RMN de los ligandos sintetizados y catalizadores se realizó mediante el uso de un espectrómetro Varian Mercury 300 MHz a temperatura ambiente.

30

Ciclohexano, que es un solvente de polimerización, se usó después de pasarse a través de un tubo llenado con catalizador Q-5 (BASF Inc.), gel de sílice y alúmina activada, secuencialmente, y después se burbujea con nitrógeno de alta pureza para eliminar suficientemente la humedad, el oxígeno y el veneno de otro catalizador.

35 El polímero polimerizado se usó para producir una película procesada mediante una máquina de moldeo de película por soplado y producir una lámina mediante la máquina de moldeo por compresión. La película procesada y láminas comprimidas se analizaron de acuerdo con los métodos descritos abajo.

1. Índice de fusión (MI)

MI se midió de acuerdo con ASTM D 1238.

2. Densidad

La densidad se midió mediante el uso de un tubo de gradiente de densidad, de acuerdo con ASTM D 1505.

3. Análisis de temperatura de fusión (T_m)

La T_m se midió mediante el uso de Dupont DSC2910, bajo condiciones de calentamiento secundarias, en una atmósfera nitrógeno a una rata de 10°C/min.

5 4. Peso molecular y distribución de peso molecular

El peso molecular se midió mediante el uso de cromatografía de gel PL210 (GPC) con PL Mezclado-BX2+preCol, a 135°C, en la presencia de solvente de 1,2,3-triclorobenceno, a una rata de 1.0 mL/min, y el peso molecular se calibro mediante el uso de materiales de referencia de poliestireno PL.

5. Viscosidad de cizallamiento cinemática del polímero

10 Se midió la viscosidad de cizallamiento cinemática mediante el uso del el Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES) de TA Instruments a 150°C bajo una atmósfera de nitrógeno bajo una rata de deformación de 15%, y en un intervalo de frecuencia de 0.1 a 500 rad/s. Las placas paralelas que tienen un diámetro de 25mm se posicionaron en paralelo entre sí a un intervalo de 1.5 to 2 mm, en el momento de medición.

6. Energía de activación para el flujo

15 Energía de activación para el flujo (E_a) se calculó a partir de una curva de rata de viscosidad angular cinemática obtenida realizando la medición usando el Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES) de TA Instruments a 130°C, 150°C, 170°C y 190°C bajo una atmósfera de nitrógeno a una rata de formación de 15%, y en un intervalo de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s. Las placas paralelas que tienen un diámetro de 25mm se posicionaron entre sí en un intervalo de 1.5 a 2 mm, en el momento de la medición.

20 7. Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con ASTM D638.

8. Resistencia de impacto de dardo descendente

La resistencia al impacto del dardo descendente se midió de acuerdo con ASTM D1709.

9. Opacidad

25 Se midió la opacidad de acuerdo con ASTM D1003.

10. Resistencia de desgarro de Elmendorf

Se midió la resistencia de desgarro de Elmendorf de acuerdo con ASTM D 1922.

11. Contenido del material extraíble

30 Se puede determinar el contenido del material extraíble a partir de los datos obtenidos del análisis de fraccionamiento de elusión de temperatura de aumento de acuerdo a la medición de la fracción soluble, y se determinó por una proporción del máximo de la fracción soluble generado por la elución a 35°C por 10 minutos hasta el máximo de cristalización total.

Ejemplo 1 de preparación

Síntesis de cloruro de bis(2-fenilfenoxi)pentametilciclopentadienil)titanio(IV)

35 Se alimentó 2-fenilfenol (1.72 g, 10.1 mmol, Aldrich 99%) en un matraz seco y se disolvió en 40 mL de tolueno, y después se enfrió a 0°C mientras se agitaba bien. La mezcla resultante se añadió lentamente gota a gota a N-butil litio (4.8 mL, solución de hexano 2.5 M, Aldrich). Después de haber terminado la adición gota a gota, se mantuvo la temperatura de la mezcla resultante durante 1 hora y luego se elevó a temperatura ambiente, seguido de agitación durante 12 horas. La temperatura de la mezcla resultante se reduce a 0°C y después se añade gota a gota una solución de tricloruro de pentametilciclopentadieniltitanio (1.64 g, 5.5 mmol) disuelta en 10 ml de tolueno. Después de haber terminado la adición gota a gota, la temperatura de la mezcla resultante se mantuvo durante 1 hora y después se elevó

40

a temperatura ambiente, seguido de agitación durante 1 hora. La temperatura de un reactor se elevó a 90°C, seguido de la reacción durante 12 horas. La mezcla obtenida de esta forma se filtró, seguido por la eliminación de los volátiles. El material resultante se sometió a recristalización a -35°C usando una solución mezclada de tolueno/hexano, para obtener un sólido naranja (2,3 g).

5 rendimiento: 75 %, ¹H-RMN (C6D6) δ= 1.54 (s, 15H), 6.74-7.16 (m, 9H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 558

Los experimentos relacionados con todos los ejemplos se realizaron usando un procedimiento de polimerización en solución continua que se describirá a continuación.

Ejemplos 1 a 6

10 Se usó cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) sintetizado en el ejemplo 1 de preparación como catalizador de punto de activación individual, es decir, un catalizador de metal de transición, en el reactor de segunda etapa conectado en serie. Las cantidades de uso de catalizador se muestran en la Tabla 1. Ti representa un catalizador de punto de activación individual, y como un cocatalizador, Al representa triisobutilaluminio y B representa trifenilmetilinitotetrakis(pentafluorofenil) borato. Los catalizadores respectivos se disolvieron en xileno en una
15 concentración de 0.2 g/L, 5.0 g/L o 1.5 g/L, respectivamente, seguido por inyección. Se realizó la síntesis ajustando una proporción de alimentación de etileno a 4:6 y que usa 1-octeno o 1-buteno como un comonomero para cada reactor. Sin embargo, la cantidad de etileno a alimentar en el reactor de segunda etapa se determinó considerando la cantidad de etileno sin reaccionar que fluye en el reactor de segunda etapa cuando la rata de conversión es baja con el fin de ajustar la densidad del polímero y el peso molecular en el reactor de la primera etapa. La rata de conversión
20 en cada reactor se puede estimar a través de las condiciones de reacción cuando se polimeriza un tipo de polímero bajo cada condición de reacción y un gradiente de temperatura en el reactor. Se inyectó una cantidad apropiada de hidrógeno para controlar el peso molecular con el fin de producir un copolímero que tiene un MI relativamente alto en el reactor de segunda etapa. Además, en el caso de usar el catalizador de punto de activación individual, el peso molecular en cada reactor puede controlarse por una función de la temperatura del reactor y el contenido de 1-octeno o el contenido de 1-buteno, y las condiciones se muestran en la Tabla 1.

Los copolímeros de etileno finales usados en los ejemplos respectivos se prepararon para tener un MI de 0,6 a 1,4, de tal manera que tienen el mismo peso molecular, si es posible. Las condiciones para las preparaciones se tabularon en la Tabla 1. El copolímero de etileno preparado se moldeó en una lámina con un espesor de 2 mm bajo condiciones de moldeo por compresión, en las que se precalienta a una temperatura de moldeo de 190°C bajo una presión de 0,5
30 toneladas durante 5 minutos, se fundió bajo una presión de 15 toneladas durante 1 minuto y después se enfrió bajo una presión de 15 toneladas durante 2 minutos en un molde que tiene condiciones de refrigeración por agua a temperatura ambiente, y después se analizaron sus características reológicas. A continuación, el copolímero de etileno preparado se extruyó a una temperatura de barril de 160-170-170°C, y una temperatura de troquel de 175°C, para producir una película de soplado que tiene un espesor de 40 µm y un ancho de 530 mm.

35 Ejemplos comparativos 1 a 3

Se usó cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV) sintetizado en el ejemplo 1 de preparación como un catalizador de punto de activación individual en el primer reactor conectado en serie. Las cantidades de uso de catalizador se muestran en la Tabla 1. Ti representa un catalizador de punto de activación individual, y como un cocatalizador, Al representa triisobutilaluminio y B representa trifenilmetilinitotetrakis(pentafluorofenil) borato. Los
40 catalizadores respectivos se disolvieron en xileno en una concentración de 0.2 g/L, 5.0 g/L o 1.5 g/L, respectivamente, seguido por inyección. Se realizó la síntesis ajustando una proporción de alimentación de etileno a 4:6 y que usa 1-octeno o 1-buteno como un comonomero para cada reactor. En un caso de usar un catalizador de punto de activación individual, los pesos moleculares de los copolímeros de etileno finales pueden controlarse mediante una función de la temperatura del reactor y contenido de 1-octeno o contenido de 1-buteno, y las condiciones de la misma se muestran
45 en la Tabla 1. Los copolímeros se usaron para fabricar láminas y películas de soplado a través del mismo método como aquel en los ejemplos.

Ejemplos 7 a 14

Se usó cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV) sintetizado en el ejemplo 1 de preparación como un catalizador de punto de activación individual en el reactor de segunda etapa conectado en serie. Las
50 cantidades de uso de catalizador se muestran en la Tabla 2. Ti representa un catalizador de punto de activación individual, y como un cocatalizador, Al representa triisobutilaluminio y B representa trifenilmetilinitotetrakis(pentafluorofenil) borato. Los catalizadores respectivos se disolvieron en xileno en una concentración de 0.2 g/L, 5.0 g/L o 1.5 g/L, respectivamente. Se realizó la síntesis ajustando una proporción de alimentación de etileno a 3.5:6.5 to 4.5:5.5 y que usa 1-octeno como un comonomero para cada reactor. Sin embargo,

la cantidad de etileno a alimentar en el reactor de segunda etapa se determinó considerando la cantidad de etileno sin reaccionar que fluye en el reactor de segunda etapa cuando la rata de conversión es baja con el fin de ajustar la densidad del polímero y el peso molecular en el reactor de la primera etapa. La rata de conversión en cada reactor se puede estimar a través de las condiciones de reacción cuando se polimeriza un tipo de polímero bajo cada condición de reacción y un gradiente de temperatura en el reactor. Se inyectó una cantidad apropiada de hidrógeno para controlar el peso molecular con el fin de producir un copolímero que tiene un MI relativamente alto en el reactor de segunda etapa. Además, en el caso de usar el catalizador de punto de activación individual, el peso molecular en cada reactor puede controlarse por una función de la temperatura del reactor y el contenido de 1-octeno, y las condiciones se muestran en la Tabla 2.

- 5
- 10 Los copolímeros de etileno finales usados en los ejemplos respectivos se prepararon para tener un MI de 0,8 a 1,2, de tal manera que tienen el mismo peso molecular, si es posible. Las condiciones para las preparaciones se tabularon en la Tabla 1. El copolímero de etileno preparado se moldeó en una lámina con un espesor de 2 mm bajo condiciones de moldeo por compresión, en el que se precalienta a una temperatura de moldeo de 190°C bajo una presión de 0,5
- 15 durante 5 minutos, se fundió bajo una presión de 15 toneladas durante 1 minuto, y luego se enfrió a una presión de 15 toneladas durante 2 minutos en un molde que tenía condiciones de refrigeración por agua a temperatura ambiente, y después se analizaron sus características reológicas. A continuación, el copolímero de etileno preparado se extruyó a una temperatura de barril de 160-170-170°C, y una temperatura de troquel de 175°C, para producir una película de soplado que tiene un espesor de 40 µm y una anchura de 530 mm.

Ejemplo comparativo 4

- 20 En cuanto para el copolímero con 1-buteno que tiene una distribución de peso molecular monomodal, que es el Grado FN400 disponible comercialmente de SK Energy Inc., se tabularon los resultados de la densidad, el índice de fusión (MI) y el peso molecular de los mismos en la Tabla 3. El copolímero anterior se usó para fabricar láminas y películas por soplado a través del mismo método como aquellas en los ejemplos.

Ejemplos comparativos 5 y 6

- 25 En cuanto para el copolímero con 1-octeno, que es polietileno de densidad baja lineal (LLD) de metalloceno disponible comercialmente en el mercado, se tabularon los resultados de densidad, índice de fusión (MI) y peso molecular de los mismos en la Tabla 3. El copolímero anterior se usó para fabricar láminas y películas por soplado a través del mismo método como aquellas en los ejemplos.

Ejemplos comparativos 7 a 9

- 30 En cuanto al copolímero con 1-octeno, que es el elastómero/plastómero de poliolefina de metalloceno comercialmente disponible en el mercado, se tabularon los resultados de densidad, índice de fusión (MI) y peso molecular de los mismos en la Tabla 3. El copolímero anterior se usó para fabricar láminas y películas por soplado a través del mismo método como aquellas en los ejemplos.

Ejemplo comparativo 10

- 35 En cuanto al copolímero con 1-octeno que tiene una distribución de peso molecular monomodal, que es el Grado FN810 disponible comercialmente de SK Energy Inc., se tabularon los resultados de densidad, índice de fusión (MI) y peso molecular de los mismos en la Tabla 3. El copolímero anterior se usó para fabricar láminas y películas por soplado a través del mismo método como aquellas en los ejemplos.

Tabla 1

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Flujo total de la solución (kg/h)	10	10	10	10	10	10	4.5	4.5	5
Proporción de alimentación de etileno (1 ^{era} etapa 3 ^{era} etapa)	4:6	4:6	4:6	4:6	4:6	4:6	10:0	10:0	10:0
Proporción de alimentación de 1-octeno a etileno	Reactor de 1 ^{era} etapa	0.28	0.28	-	-	0.24	0.22	0.20	0.20
	Reactor de 2 ^{da} etapa	0.00	0.00	-	-	0.09	0.10	-	-
Proporción de alimentación de 1-buteno a etileno	Reactor de 1 ^{era} etapa	-	-	0.24	0.1	-	-	-	-
	Reactor de 2 ^{da} etapa	-	-	0.08	0.0	-	-	-	-
Cantidad de alimentación de Ti	Reactor de 1 ^{era} etapa	1.3	1.0	0.5	1.6	0.5	0.7	1.5	1.5
	Reactor de 2 ^{da} etapa	0.0	5.0	3.0	3.0	3.0	0	0	0
Proporción Al Ti	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Proporción B Ti	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cantidad de hidrógeno alimentada en el reactor de la 3 ^a etapa (ppm)	4	3	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura de la reacción	Reactor de 1 ^{era} etapa	110	110	102	110	110	111	93	118
	Reactor de 2 ^{da} etapa	169	171	160	171	150	159	-	-
Polímero del reactor de 1 ^{era} etapa	MI	0.39	0.03	0.0	0.04	0.0	0.04	1.3	6.0
	Densidad	0.902	0.908	0.905	0.902	0.910	0.909	0.885	0.875
Copolímero de etileno final	MI	1.0	0.6	1.0	0.9	1.4	1.3	1.1	0.9
	Densidad	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.888	0.875
GPC del copolímero de etileno final	Peso molecular medio numérico	39,600	11,500	35,700	18,500	32,000	17,500	42,300	34,000
	Peso molecular medio peso	100,700	115,400	98,900	101,500	96,500	97,100	98,300	71,300
	Índice de distribución del peso molecular	2.54	3.32	2.77	3.54	3.01	3.24	2.1	1.32

- Proporción de alimentación de etileno = reactor de primera etapa : reactor de segunda etapa
- Ti representa Ti en el catalizador de punto de activación individual. En otras palabras, es decir cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV).
- Al representa un triisobutilaluminio como cocatalizador.
- B representa trifenilmetilinitotetrakis(pentafluorofenil) borato como cocatalizador.

Tabla 2

[Tabla 2]

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
		10	10	10	10	10	10	10	10
Flujo total de la solución (kg/h)		3.5:6.5	4.6	4.4:5.5	4.5:5.5	4.5:5.5	4.6	4.6	4.5
Proporción de alimentación de etileno (1 ^{era} etapa 3 ^{era} etapa)									
Proporción de alimentación de 1-octeno a etileno	Reactor de 1 ^{era} etapa	0.30	0.30	0.30	0.33	0.35	0.45	0.39	0.39
	Reactor de 2 ^{da} etapa	0.04	0.00	0.10	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00
Cantidad de alimentación de Ti	Reactor de 1 ^{era} etapa	0.5	0.7	0.50	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5
	Reactor de 2 ^{da} etapa	2.3	6.5	3.7	4.0	4.0	4.0	2.5	2.5
Proporción Al Ti		60	60	60	60	60	60	60	60
Proporción B Ti		3	3	3	3	3	3	3	3
Cantidad de hidrógeno alimentada en el reactor de la 3 ^a etapa (ppm)		0	0	10	10	9	3	0	1
Temperatura de la reacción	Reactor de 1 ^{era} etapa	68	120	114	113	107	110	110	97
	Reactor de 2 ^{da} etapa	152	157	154	157	157	159	152	154
Polímero del reactor de 1 ^{era} etapa	M _n	0.14	0.12	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07
	Densidad	0.909	0.904	0.910	0.912	0.907	0.901	0.899	0.899
Copolímero de etileno final	M _n	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1	1.2	1.1	0.8
	Densidad	0.915	0.917	0.914	0.917	0.916	0.914	0.915	0.915
GPC del copolímero de etileno final	Peso molecular medio numérico	41,700	40,000	33,700	27,600	29,400	28,600	30,800	33,600
	Peso molecular medio peso	102,100	101,300	100,200	97,100	98,200	97,200	98,800	102,500
	Índice de distribución del peso molecular	2.45	2.53	2.81	3.52	3.34	3.40	3.21	3.05

- Proporción de alimentación de etileno = reactor de primera etapa : reactor de segunda etapa
- Ti representa Ti en el catalizador de punto de activación individual.
- Al representa un triisobutilaluminio como cocatalizador.
- B representa trifenilmetilinitotetrakis(pentafluorofenil) borato como cocatalizador.

5

Tabla 3

[Tabla 3]

		Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Copolímero de etileno final	M _n	0.9	1.0	1.1	1.1	1.3	1.0	0.9
	Densidad	0.920	0.915	0.917	0.915	0.892	0.902	0.919
GPC del copolímero de etileno final	Peso molecular medio numérico	28,900	29,000	26,800	40,300	36,000	41,900	26,400
	Peso molecular medio peso	116,300	110,300	108,000	96,800	77,600	107,800	112,200
	Índice de distribución del peso molecular	4.10	3.81	3.85	1.96	2.16	2.06	3.94

Tabla 4

[Tabla 4]

	Contenido del extracto (% en peso)	Opacidad (%)	Fuerza de impacto del dardo descendente (g)	Presión de la resina dentro del cilindro (kg/cm ²)	Energía de activación para el flujo, Ea (kJ/mol)
Ejemplo 1	0.7	3.2	950	119	44.1
Ejemplo 2	0.6	3.2	1010	118	50.1
Ejemplo 3	0.8	3.9	210	117	46.1
Ejemplo 4	0.4	4.7	230	108	53.2
Ejemplo 5	0.7	4.1	930	126	44.7
Ejemplo 6	0.7	4.3	920	113	49.7
Ejemplo 7	0.4	3.9	870	124	42.4
Ejemplo 8	1.5	4.7	850	123	44.2
Ejemplo 9	1.2	3.5	930	114	45.9
Ejemplo 10	2.0	6.4	970	108	48.3
Ejemplo 11	1.2	4.2	930	107	49.7
Ejemplo 12	1.0	5.4	1130	106	50.4
Ejemplo 13	2.0	5.3	840	109	45.5
Ejemplo 14	1.7	3.9	820	115	43.5
Ejemplo comparativo 4	4.5	17.0	150	157	29.7
Ejemplo comparativo 5	1.5	11.0	730	133	38.7
Ejemplo comparativo 6	2.0	7.0	900	130	36.6
Ejemplo comparativo 10	4.0	20.0	250	160	31.3

- 5 Las Tablas 1 y 2 muestran las condiciones de polimerización y los resultados de propiedades físicas de los polímeros de acuerdo con las condiciones de polimerización en los ejemplos 1 a 14 y los ejemplos comparativos 1 a 3. La Tabla 3 muestra los resultados de propiedades físicas del polímero en los ejemplos comparativos 4 a 10. La Tabla 4 muestra las propiedades físicas de las películas moldeadas de los ejemplos 1 a 14 y los ejemplos comparativos 4, 5, y 10, que tienen valores de MI y densidades similares, y resultados de medición sobre la carga de procesamiento (presión de resina dentro del cilindro, kg/cm²) en el momento del moldeo de las películas. Se encontró que, en comparación con los resultados de medición en los ejemplos 3 y 4 en los que se usó 1-buteno como comonomero, y los resultados de medición en el ejemplo comparativo 4 en el que se usó 1-buteno con valor de MI y densidad similares como comonomero, los copolímeros de los ejemplos 3 y 4 tienen una resistencia al impacto más excelente y menos carga de procesamiento. El mismo resultado de comparación se encontró en la comparación entre los resultados de medición en los ejemplos 1 y 2 y 5 a 14, en los que se usó 1-octeno como comonomero y los resultados de medición en el ejemplo comparativo 10 en el que se usó 1-octeno como comonomero. También, se encontró que las cargas de procesamiento en los ejemplos 1 y 2 y 5 a 14 eran menores que aquellas de los ejemplos comparativos 5 y 6 en las que se prepararon productos comerciales usando sistemas catalizadores de metaloceno. A través de la comparación del análisis de propiedades físicas, se encontró que la capacidad de procesamiento en cada ejemplo era más excelente en comparación con productos que tenían valores de MI y densidades similares, y la resistencia al impacto en cada

ejemplo se mantuvo también a un nivel igual a o superior a los productos que tienen valores de MI y densidades similares. Se encontró que los resultados de medición sobre la energía de activación para el flujo en los ejemplos 1 a 14 eran todos 40 kJ/mol o más, que eran más altos que los de los ejemplos comparativos 4 a 6 y 10.

- 5 La Figura 3 muestra los resultados de análisis de Van-Gurp Palmen de los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos que usan resultados de medición de propiedades fisiológicas reológicas. La figura 3 muestra que los ejemplos 1 a 14 de la presente invención exhiben un comportamiento diferente a los ejemplos comparativos 1 a 10. En los ejemplos comparativos 1 a 10, a medida que aumenta el torque oscilatorio, el ángulo de fase disminuye y un grado en el que se disminuye el ángulo de fase tiende a incrementarse simultáneamente. Mientras que en los
- 10 ejemplos 1 a 14 un grado en el que el ángulo de fase disminuye exhibe una tendencia diferente en una sección donde una sección de torque oscilante es de 100 a 1,000 $\mu\text{N.m}$, y el polímero satisface las siguientes ecuaciones 1 y 2 en una sección donde un toque de oscilación es de 60 a 6,000 $\mu\text{N.m}$. Estos diferentes comportamientos reológicos en los ejemplos 1 a 14 tienen relevancia para una capacidad de procesamiento y elasticidad excelentes que se diferencian de aquellos de los ejemplos comparativos.

[Ecuación 1]

$$P \leq 168.8 - 97.4 \times t + 32.2 \times t^2 - 4.0 \times t^3$$

[Ecuación 2]

$$P \geq 204.3 - 157.7 \times t + 58.0 \times t^2 - 7.5 \times t^3$$

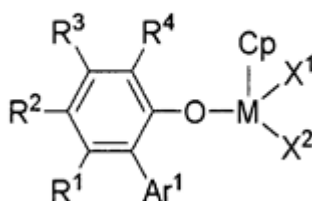
- 15 En las ecuaciones 1 y 2, t es un toque oscilatorio ($\mu\text{N.m}$), y P es un ángulo de fase (°).

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno obtenido por polimerización de etileno y un comonómero de α -olefina C₃-C₁₈,

en el que el copolímero de etileno se preparó realizando un método que comprende (a) preparar un primer copolímero que tiene una densidad de 0.860 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión (MI) de 0.001 a 2.0 g/10 min; y (b) preparar el copolímero de etileno que tiene una densidad de 0.910 a 0.960 g/cm³ y un índice de fusión (MI) de 0.5 a 20 g/10 min mediante el uso de primer copolímero de la etapa (a), en la que las etapas (a) y (b) se llevan a cabo usando una composición de catalizador que incluye un catalizador de metal de transición representado por la fórmula química 1 a continuación:

[Fórmula química 1]



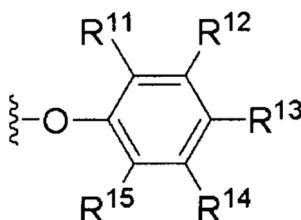
10 en la Fórmula Química 1, M es un metal de transición del grupo 4 sobre la tabla periódica de elementos;

Cp es un anillo de ciclopentadienilo que es unido por η^5 al metal M de núcleo, o un anillo fusionado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo fusionado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede ser adicionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₃₀), alqueno (C₂-C₂₀), y ar(C₆-C₃₀)alquilo(C₁-C₂₀);

15 R¹ a R⁴ son cada uno son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), arilo (C₆-C₃₀), ar(C₆-C₃₀)alquilo(C₁-C₁₀), alcoxi (C₁-C₂₀), alquilsiloxi (C₃-C₂₀), arilsiloxi (C₆-C₃₀), alquilamino (C₁-C₂₀), arilamino (C₆-C₃₀), alquiltio (C₁-C₂₀), ariltio (C₆-C₃₀) o nitro, o R¹ a R⁴ pueden estar enlazados a un sustituyente adyacente mediante alquileo (C₃-C₁₂) o alquenileo (C₃-C₁₂) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

20 Ar¹ es arilo (C₆-C₃₀) o heteroarilo (C₃-C₃₀) que contiene uno o más seleccionados de N, O y S;

X¹ y X² son cada uno independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), ar(C₆-C₃₀)alquilo (C₁-C₂₀), alcoxi (C₁-C₂₀), alquilsiloxi (C₃-C₂₀), arilsiloxi (C₆-C₃₀), alquilamino (C₁-C₂₀), arilamino (C₆-C₃₀), alquiltio (C₁-C₂₀), ariltio (C₆-C₃₀), o



25 R¹¹ a R¹⁵ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), arilo (C₆-C₃₀), ar(C₆-C₃₀)alquilo(C₁-C₁₀), alcoxi (C₁-C₂₀), alquilsiloxi (C₃-C₂₀), arilsiloxi (C₆-C₃₀), alquilamino (C₁-C₂₀), arilamino (C₆-C₃₀), alquiltio (C₁-C₂₀), ariltio (C₆-C₃₀) o nitro, o R¹¹ a R¹⁵ cada uno puede estar enlazado a un sustituyente adyacente a través de alquileo (C₃-C₁₂) o alquenileo (C₃-C₁₂) con o sin que contiene un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico: y

alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ a R⁴, R¹¹ a R¹⁵, y X¹ y X²; el anillo formado por la unión de R¹ a R⁴ cada uno o R¹¹ a R¹⁵ cada uno de ellos a un sustituyente adyacente a través de alquileo o alquenileo; y arilo o heteroarilo de Ar¹ puede ser además sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), arilo (C₆-C₃₀), ar(C₆-

C₃₀)alquilo(C₁-C₁₀), alcoxi (C₁-C₂₀), alquilsiloxi (C₃-C₂₀), arilsiloxi (C₆-C₃₀), alquilamino (C₁-C₂₀), arilamino (C₆-C₃₀), alquiltio (C₁-C₂₀), ariltio (C₆-C₃₀), nitro e hidroxilo,

en el que el copolímero de etileno tiene una energía de activación de 40 kJ/mol o más y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2.4 o más, y satisface las ecuaciones 1 y 2 abajo en una sección donde un torque oscilatorio es de 60 a 6,000 μNm

5

[Ecuación 1]

$$P \leq 168.8 - 97.4 \times t + 32.2 \times t^2 - 4.0 \times t^3$$

[Ecuación 2]

$$P \geq 204.3 - 157.7 \times t + 58.0 \times t^2 - 7.5 \times t^3$$

en las que las ecuaciones 1 y 2 anteriores, t es un torque oscilatorio (μN.m) y P es un ángulo de fase (°), y

en las que un contenido de comonomero de α-olefina C₃-C₁₈ es de 1 a 40% en peso.

10

2. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en el que el comonomero de α-olefina C₃-C₁₈ es uno o más seleccionados del Grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-ccteno, 1-deceno, 1-dodeceno y una mezcla de los mismos.

3. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en el que un contenido de comonomero de α-olefina C₃-C₁₈ es 1 a 30% en peso.

15

4. Un producto de moldeo por inyección producido usando el copolímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5. El producto de moldeo por inyección de la reivindicación 4, que es una película monocapa, una película multicapa, un producto compuesto, un producto de lámina, un producto de tubería, o un producto de moldeo por soplado.