

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 463**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2012 PCT/US2012/027312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12134700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2012 E 12711051 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2691425**

54 Título: **Proceso para producir copolímeros de etileno-alfa-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos**

30 Prioridad:

28.03.2011 US 201161468467 P

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

02.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EFFLER, LAWRENCE, J.;
KARJALA, TERESA, P.;
DEMIRORS, MEHMET;
SAVARGAONKAR, NILESH, R.;
BENSASON, SELIM y
ZHOU, ZHE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 628 463 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

Proceso para producir copolímeros de etileno-alfa-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos

Campo de la Invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir copolímeros de etileno/alfa-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos.

Antecedentes de la invención

- 10 Los copolímeros basados en etileno con resistencia en estado fundido mejorada son útiles en una diversidad de aplicaciones, tales como las que requieren resistencia de película durante la termoconformación o para aumentar las velocidades de producción en el procesado. La resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina se puede mejorar por medio de ligera reticulación del copolímero de etileno/alfa-olefina usando agentes de reticulación tales como peróxidos y agentes de acoplamiento de azida y silano. En la alternativa, la resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina se puede mejorar a través de la adaptación de oxígeno de la resina. O en la alternativa, la resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina se puede mejorar a través de la incorporación de una ramificación de cadena larga en la cadena principal del copolímero. Cada uno de estos métodos tiende a aumentar los costes de la producción del copolímero.

El documento WO 02/074817 divulga un proceso de preparación de un polímero de olefina, que comprende poner en contacto monómeros olefínicos en presencia de dos catalizadores en un reactor sencillo y llevar a cabo la polimerización para obtener un polímero.

Compendio de la Invención

20 La presente invención proporciona un proceso para producir copolímeros de etileno/alfa-olefina, mezclas de los mismos y películas preparadas a partir de los mismos.

- 25 En otra realización alternativa, la presente invención además proporciona un proceso de producción de un copolímero de etileno/alfa-olefina que comprende las etapas de: (1) polimerizar etileno y una o más α -olefinas en un reactor de polimerización y en el que etileno/alfa-olefina se produce usando una etapa de polimerización a una temperatura de al menos 205°C en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente que comprende una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un cocatalizador y un procatalizador de magnesio y titanio, en el que el procatalizador tiene una proporción de Ti:Mg de 1,0:40 a 5,0:40 y en presencia de hidrógeno de 0,01 a 0,04 por ciento en moles; (2) producir de este modo un copolímero de etileno/alfa-olefina con resistencia en estado fundido mejorada que tiene de 300 a 500 unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono, una densidad dentro del intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice en estado fundido (I_2) dentro del intervalo de 0,05 a 50 dg/min; una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN medida por medio de un reómetro capilar a una temperatura de ensayo convencional de 190°C; y un valor de M_w/M_n de 3 a 5.

La etapa de polimerización tiene lugar en presencia de hidrógeno de 0,01 a 0,04 por ciento en moles.

- 35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la etapa de polimerización tiene lugar en presencia de hidrógeno de 0,015 a 0,03 por ciento en moles.

- 40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 240°C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 215°C.

- 45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la etapa de polimerización tiene lugar en un reactor en disolución de etapa individual.

- 50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que se añade un antioxidante primario a la corriente de producto producida en el posreactor de etapa de polimerización.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/alfa-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores,

exceptuando que se añade un antioxidante secundario a la corriente de producto producida en el posreactor de etapa de polimerización.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/ α -olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el antioxidante secundario es un fosfito.

Breve Descripción de los Dibujos

Para los fines de ilustración de la invención, se muestra en los dibujos una forma que resulta ejemplar; se entiende, no obstante, que la presente invención no está limitada a las configuraciones concretas e ilustraciones mostradas.

La Figura 1 es un gráfico que ilustra la resistencia media en estado fundido en cN frente a la cantidad de unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono e incluye puntos de datos de rombos para cada uno de los Ejemplos de la Invención 1, 2 y 3 y Ejemplos Comparativos 1 y 2, en el que el Ejemplo Comparativo 1 se muestra por medio del rombo sólido, el Ejemplo Comparativo 2 por medio del rombo hueco, el Ejemplo de la Invención 1 por medio del cuadrado sólido pequeño, el Ejemplo de la Invención 2 por medio del cuadrado hueco y el Ejemplo de la Invención 3 por medio del cuadrado sólido grande.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina, un proceso para producir un copolímero de etileno/ α -olefina, una mezcla que comprende un copolímero de etileno/ α -olefina y películas formadas a partir de dichos copolímeros o mezclas.

El copolímero de etileno/ α -olefina de acuerdo con la presente invención comprende: unidades procedentes de etileno; y unidades procedentes de al menos una α -olefina; en el que el copolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice en estado fundido (I_2) dentro del intervalo de 0,05 a 50 dg/min; un valor de Mw/Mn de 3 a 5; y de 300 a 500 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono en el copolímero de etileno/ α -olefina.

Todos los valores individuales y sub-intervalo de densidad de 0,90 a 0,94 g/cc quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina puede ser desde un límite inferior de 0,90, 0,91, 0,92 o 0,93 g/cc hasta un límite superior de 0,91, 0,92, 0,93 o 0,94 g/cc. Por ejemplo, la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc, o en la alternativa, la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,91 a 0,93 g/cc, o en la alternativa, la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,91 a 0,92 g/cc.

Todos los valores individuales y sub-intervalos de 0,05 a 50 g/10 min de índice en estado fundido (I_2) quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el índice en estado fundido (I_2) del copolímero de etileno/ α -olefina puede ser desde un límite inferior de 0,05, 0,1, 5, 15, 25, 35 o 45 g/10 min hasta un límite superior de 0,1, 0,5, 10, 20, 30, 40 o 50 g/10 min. Por ejemplo, el índice en estado fundido (I_2) del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,05 a 50 g/10 min, o en la alternativa, el índice en estado fundido (I_2) del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,5 a 10 g/10 min, o en la alternativa, el índice en estado fundido (I_2) del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 0,75 a 3 g/10 min.

Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 3 hasta 5 Mw/Mn quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el valor de Mw/Mn de copolímero de etileno/ α -olefina puede ser desde un límite inferior de 3, 3,5, 4 o 4,5 hasta un límite superior de 3,5, 4, 4,5 hasta un límite superior de 3,5, 4, 4,5 o 5. Por ejemplo, el valor de Mw/Mn de copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 3 a 5, o en la alternativa, el valor de Mw/Mn de copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 3,5 a 4,5, o en la alternativa, el valor de Mw/Mn del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 3,7 a 4,4.

Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 300 hasta 500 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono en el copolímero de etileno/ α -olefina quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de insaturación vinílica de copolímero de etileno/ α -olefina puede ser desde un límite inferior de 300, 350, 400 o 450 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono hasta un límite superior de 350, 400, 450 o 500 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono. Por ejemplo, el contenido de insaturaciones vinílicas del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 300 a 500 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono, o en la alternativa, el contenido de insaturaciones vinílicas del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 325 a 450 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono, o en la alternativa, el contenido de insaturaciones vinílicas del copolímero de etileno/ α -olefina puede estar dentro del intervalo de 330 a 400 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono.

En otra realización, la invención proporciona cualquiera de las realizaciones anteriores del copolímero de etileno/ α -olefina, en el que la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina cumple la relación, $y \geq 0,004x + 1,515$, en la que x es la cantidad de insaturaciones vinílicas del copolímero de etileno/ α -olefina e y es la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina.

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para producir un copolímero de etileno/ α -olefina que comprende las etapas de: (1) polimerizar etileno y una o más α -olefinas en un reactor de polimerización; (2) producir de este modo un copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada que tiene de 300 a 500 unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono, una densidad dentro del intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice en estado fundido (I_2) dentro del intervalo de 0,05 a 50 dg/min; y un valor de M_w/M_n de 3 a 5.
- 10 En el proceso de la invención, la etapa de polimerización tiene lugar en presencia de una cantidad de hidrógeno de 0,01 a 0,04 por ciento en moles. Todos los valores y subintervalos desde 0,01 hasta 0,04 por ciento en moles de hidrógeno quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el porcentaje molar de hidrógeno en el reactor de polimerización puede ser desde un límite inferior de 0,01, 0,015, 0,02 o 0,025 por ciento en moles hasta un límite superior de 0,015, 0,02, 0,025 o 0,03 por ciento en moles. Por ejemplo, el contenido de hidrógeno del reactor puede estar dentro del intervalo de 0,01 a 0,04 por ciento en moles, o en la alternativa, el contenido de hidrógeno del reactor puede estar dentro del intervalo de 0,02 a 0,03 por ciento en moles.

- 15 En algunas realizaciones, la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 240°C. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 205 hasta 240°C quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura desde un límite inferior de 205, 210, 215, 220, 225, 230 o 235°C, hasta un límite superior de 210, 215, 220, 225, 230, 235 o 240°C. Por ejemplo, la etapa de polimerización puede darse a una temperatura dentro del intervalo de 205 a 240°C, o en la alternativa, la etapa de polimerización puede darse a una temperatura de 205 a 300°C, o en la alternativa, la etapa de polimerización puede darse a una temperatura dentro del intervalo de 205 a 220°C, o en la alternativa, la etapa de polimerización puede darse a una temperatura dentro del intervalo de 205 a 215°C.

- 20 En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/ α -olefina tiene una resistencia en estado fundido mejorada en al menos 10 % con respecto al copolímero de etileno/ α -olefina que tiene sustancialmente el mismo contenido de etileno/ α -olefina e I_2 del copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada pero producido a una temperatura dentro del intervalo de menos de 205°C y que tiene menos de 300 unidades de insaturación vinílica por cada 1.000.000 átomos de carbono. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde al menos 10 % de mejora en cuanto a resistencia en estado fundido quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la mejora en cuanto a resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada producido por medio del proceso de la invención, con respecto al producido en un proceso que no es de la invención, puede ser de al menos 10 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 11 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 12 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 13 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 14 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 15 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 17 %, o en la alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede ser de al menos 19 %.

- 25 Se pueden emplear cualesquiera procesos de polimerización convencionales en el proceso de la invención. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, pero sin limitarse a, un proceso de polimerización en disolución, un proceso de polimerización en fase gas, un proceso de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos, usando uno o más reactores convencionales por ejemplo, reactores de bucle, reactores en fase gas de lecho fluidizado, reactores de tanque agitados, reactores por lotes en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

- 30 El proceso de la invención, por ejemplo, puede utilizar un proceso de polimerización en fase de disolución que usa uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos. En general, el proceso de la invención puede utilizar un proceso de polimerización en fase de disolución que tiene lugar en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos a una temperatura dentro del intervalo de al menos 205°C a 300°C, y a presiones dentro del intervalo de 2,1 MPa a 7 MPa (de 300 a 1000 psi); por ejemplo, de 2,8 MPa a 5,25 MPa (de 400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente dentro del intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Se alimentan de forma continua etileno, disolvente, una composición de catalizador de multi-componente y opcionalmente uno o más comonomeros en el reactor. Las composiciones de catalizador de multi-componente de estas realizaciones son catalizadores de Ziegler-Natta, como se describe en la presente memoria. Los disolventes ejemplares incluyen, pero sin limitarse a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla

resultante del copolímero de etileno/ α -olefina de la invención se retira posteriormente del reactor y se aísla el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención. Típicamente, se recupera el disolvente por medio de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un tambor de separador líquido y vapor, y posteriormente se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

- 5 Una elevada temperatura de reactor es un requisito de la presente invención y es importante para producir el contenido de insaturación vinílica de la invención. Las temperaturas del reactor de al menos 205°C dieron lugar a un producto que tenía 300 insaturaciones vinílicas por cada 1 millón de átomos de carbono y que tenía al menos un 10 % de aumento en resistencia en estado fundido, en comparación con copolímeros producidos a temperaturas por debajo de 205°C, al tiempo que se mantiene una conversión de etileno en comparación con las temperaturas de reacción por debajo de 205°C.

En una realización particular del proceso de la invención, la etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor en disolución de etapa individual.

- En una realización, el proceso de la invención se puede llevar a cabo utilizando una composición de catalizador de multi-componente, como se describe en la presente memoria, apropiada para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina, por ejemplo 1-octeno, por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en un reactor de bucle de acuerdo con el siguiente procedimiento. Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico, por ejemplo ISOPAR E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se suministra hidrógeno en calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. Se presuriza la corriente de alimentación de monómero del reactor (etileno) por medio de un compresor mecánico hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Se presuriza la alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) por medio de una bomba de desplazamiento mecánico positivo hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Se diluyen por lotes manualmente los componentes de catalizador individuales hasta las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizan hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Se miden todos los flujos de alimentación de la reacción con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

- El reactor de polimerización en disolución continuo puede consistir en un bucle, circulante, isotérmico, no adiabático y completamente líquido. Es posible el control independiente de todas las corrientes de alimentación del nuevo disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador. La temperatura de la corriente de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno se controla para que esté entre 5°C y 50°C y típicamente 40°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La corriente de alimentación de comonómero nuevo al reactor de polimerización se alinea para añadir comonómero al disolvente de reciclaje. Se inyecta una corriente de alimentación nueva total al reactor de polimerización en el reactor, por ejemplo, en dos puntos con volúmenes de reactor bastante iguales entre cada punto de inyección. La corriente de alimentación nueva se controla típicamente de forma que, por ejemplo, cada inyector reciba la mitad del flujo másico de corriente de alimentación nueva total. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización, por ejemplo, a través de un dispositivo de entrada de inyección diseñado de forma especial y se combinan para dar lugar a una corriente de alimentación mixta de cocatalizador/procatalizador antes de la inyección en el reactor. La corriente de componente de procatalizador se controla por ordenador con el fin de mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor especificado. Se alimenta el componente de cocatalizador en base a proporciones molares especificadas y calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente después de cada punto de inyección nuevo (ya sea corriente de alimentación o catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estáticos tales como elementos de mezcla estáticos de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a un valor de temperatura especificado. La circulación alrededor de un bucle de reactor se puede proporcionar por medio de bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero en estado fundido) abandona el bucle y penetra en una zona en la que entra en contacto con el agente de desactivación y neutralización (típicamente estearato de calcio y agua de hidratación de acompañamiento) para detener la reacción y neutralizar el ácido clorhídrico. Además, se pueden añadir diversos aditivos en este punto. La corriente posteriormente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos tales como elementos de mezcla estáticos de Kenics para dispersar de manera uniforme el catalizador y los aditivos.

- Tras la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero en estado fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero con respecto a los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. Posteriormente, la corriente pasa a través de una válvula de control de reducción de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor en un valor especificado. La corriente penetra posteriormente en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas, en el que el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y comonómero y monómero que no ha reaccionado. Se retiran las impurezas de la fracción

reciclada antes de la entrada en el reactor de nuevo. Por ejemplo, la fracción en estado fundido del polímero desvolatilizado y separado se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas sumergidas, se corta en forma de pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Tras la validación de las propiedades iniciales del polímero, se transfieren las pellas de polímero sólido hasta dispositivos de almacenamiento.

Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización se reciclan o se destruyen. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla de nuevo al reactor tras hacerlo pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede todavía contener co-monómero que no ha reaccionado ya que está fortificado con co-monómero nuevo antes de la re-entrada al reactor. Este disolvente reciclado puede todavía contener hidrógeno que se fortifica posteriormente con hidrógeno nuevo.

En una realización, el proceso de la invención se puede llevar a cabo usando un sistema de catalizador de multi-componente, como se ha descrito en la presente memoria, apropiado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina, por ejemplo 1-octeno, por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en dos reactores esféricos adiabáticos, unidos juntos en serie de acuerdo con el siguiente procedimiento. El monómero de etileno, comonómero de 1-octeno e hidrógeno se combinan con un disolvente, por ejemplo, un disolvente isoparafínico tal como ISOPAR E. Se retiran las impurezas tales como agua, dióxido de carbono, compuestos sulfurados de las corrientes de alimentación, y se enfrían las corrientes de alimentación hasta una temperatura dentro del intervalo de 5°C a 60°C, por ejemplo, aproximadamente 13°C, antes de la entrada en el reactor. La mayoría, de 85 a 90 por ciento, de la reacción puede tener lugar en el primer reactor esférico. La mezcla se puede conseguir haciendo circular la disolución de polímero/procatalizador/cocatalizador/disolvente/etileno/comonómero/hidrógeno con uno o más agitadores equipados con álabes de mezcla. La alimentación (etileno/comonómero/disolvente/hidrógeno) puede, por ejemplo, penetrar en el reactor desde la parte inferior y el procatalizador/cocatalizador puede, por ejemplo, penetrar en el reactor por separado de la corriente de alimentación y también de la fracción inferior. La temperatura del primer reactor está dentro del intervalo de 205°C a 240°C, por ejemplo, aproximadamente 175°C, y la presión del reactor está dentro del intervalo de 2,8 MPa a 7 MPa (de 400 psi a 1000 psi), por ejemplo, aproximadamente 3,5 MPa (500 psi). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta hasta una temperatura dentro del intervalo de 205°C a 240°C, por ejemplo, aproximadamente 202°C, teniendo lugar de 10 a 15 por ciento de la reacción restante y sin adición de monómeros o catalizador. La proporción de alimentación molar de procatalizador/co-catalizador de Al/Ti se fija en un valor dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. El tiempo de residencia medio en el reactor está dentro del intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, aproximadamente 8 minutos para un reactor esférico antes del reactor de pos-terminación por medio de un fluido específicamente diseñado para esa finalidad. Una vez que la disolución polimérica abandona el reactor, se puede retirar el disolvente con monómero de etileno no convertido y comonómero de 1-octeno de la disolución polimérica por medio de un sistema de desvolatilizador de dos etapas, y posteriormente se recicla. Se pueden retirar las impurezas de la corriente reciclada antes de la entrada en el reactor de nuevo. La estado fundido polimérica, por ejemplo, se puede bombear a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas sumergidas. Las pellas se transfieren a tamices de clasificación para retirar las partículas de tamaño mayor o menor que el deseado. Las pellas finalizadas se transfieren posteriormente a dispositivos de almacenamiento.

En algunas realizaciones del proceso de la invención, se añade un antioxidante primario tras la retirada del producto del reactor de polimerización y antes de calentar el producto por medio de los dispositivos de calentamiento posteriores al reactor ("pos-reactor"). Los ejemplos de antioxidantes primarios apropiados para su uso en las realizaciones del proceso de la invención incluyen sustancias fenólicas con impedimento estérico (por ejemplo, IRGANOX 1010, disponible en BASF).

Algunas realizaciones del proceso de la invención incluyen además la adición de un antioxidante secundario al pos-reactor. Los ejemplos de antioxidantes secundarios apropiados para su uso en las realizaciones del proceso de la invención incluyen fosfitos (por ejemplo, IRGAFOS 168, disponible en BASF).

La invención además proporciona un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores en el que el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada tiene una resistencia en estado fundido mejorada en el menos 10 % con respecto a un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene sustancialmente el mismo contenido de etileno/ α -olefina e I₂ del copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada pero producido a una temperatura dentro del intervalo de menos de 205°C en presencia de al menos 1,8 veces la cantidad de antioxidante usado en la preparación del copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada y que tiene menos de 300 unidades de insaturación vinílica por cada 1.000.000 átomos de carbono.

Catalizador de Multi-Componente

El sistema de catalizador de multi-componente incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un cocatalizador y procatalizador que contiene titanio y magnesio. El procatalizador es un catalizador de Ziegler Natta que incluye un compuesto de titanio sobre un soporte de MgCl₂. El cocatalizador es trietilaluminio (TEA). El procatalizador puede tener una proporción de Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, por ejemplo 3,0:40. Los componentes de procatalizador y cocatalizador se pueden poner en contacto bien antes de la entrada en el reactor o en el propio

reactor. El procatalizador, por ejemplo, puede ser cualquier otro catalizador de Ziegler Natta basado en titanio. La proporción molar de Al:Ti de componente de cocatalizador con respecto a componente de procatalizador puede ser de 0,5:1 a 10:1, por ejemplo de 3:1.

5 El sistema de catalizador de multi-componente incluye una composición de catalizador de Ziegler Natta que incluye un procatalizador y un cocatalizador que contiene titanio y magnesio. El procatalizador, por ejemplo, puede comprender un producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilamonio y alcóxido de titanio. El procatalizador puede comprender el producto de reacción de:

(A) un haluro de magnesio preparado poniendo en contacto:

10 (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburos representado por medio de la fórmula general $R''R'Mg_xAIR'3$ en la que cada R'' y R' son grupos alquilo;

(2) al menos una fuente de haluro metálico o no metálico en condiciones tales que la temperatura de reacción no excede una temperatura dentro del intervalo de 20 a 40, por ejemplo, no supera aproximadamente 40°C; o en la alternativa, no supera aproximadamente 35°C;

15 (B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula $Tm(OR)_yXy-x$ en la que Tm es un metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono; X es un haluro tanto y como x son números enteros y su suma es igual a 4, y

20 (C) una fuente de haluro adicional para proporcionar la proporción de $X:Mg$ de exceso deseada; en la que la fuente de haluro adicional puede ser un compuesto de organo haluro de metal del Grupo IIIA que incluye, por ejemplo, el representado por medio de la fórmula $R'yMXz$; en la que M es un metal del Grupo IIIA de la Tabla Periódica de Elementos, por ejemplo aluminio o boro; cada R' es de manera independiente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10, o en la alternativa, de 2 a 8, átomos de carbono; X es un átomo de halógeno, por ejemplo cloro; tanto y como z tienen cada uno, de forma independiente, un valor de 1 a un valor igual a la valencia de M . Los compuestos de organo haluro particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, dicloruro de etilamonio, sesquicloruro de etilamonio; cloruro de dietilaluminio; dicloruro de isobutilaluminio; cloruro de diisobutilaluminio; dicloruro de octilaluminio; y combinaciones de 2 o más de los mismos.

30 Los compuestos de metal de transición particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

35 Otros compuestos de titanio apropiados que se pueden emplear como componente de metal de transición en la presente memoria incluyen al menos un compuesto de titanio representado por medio de la fórmula $Ti(OR)_xX4-x$ en la que cada R es, de forma independiente, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de aproximadamente 1 a 10, o en la alternativa, de 2 a 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4.

Los componentes de procatalizador anteriores se combinan en proporciones suficientes para aportar proporciones atómicas como se ha comentado con anterioridad.

40 El producto de reacción pro-catalítico anterior se prepara en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes de catalizador son tales que cuando se combinan los componentes esenciales del producto de reacción catalítico, la suspensión resultante es de 0,005 a 1,0 molar (moles/litro) con respecto a magnesio. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, isoctano, mezclas parafínicas de alcanos que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales formados por hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno y naftas. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo se encuentran libres de cualesquiera compuestos y otras impurezas. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo tienen puntos de ebullición dentro del intervalo de -50°C a 200°C. La mezcla de los componentes de procatalizador para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se prepara, de manera ventajosa, en atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas dentro del intervalo de 10°C a 50°C; por ejemplo, de 20°C a 40°C, con la condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de manera que la temperatura de reacción no supere 35°C. En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles de hidrocarburo de los componentes insolubles de hidrocarburo del producto de reacción.

55 La composición de procatalizador sirve como componente de la composición de catalizador de Ziegler Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea en una proporción molar basada en titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1; por ejemplo, en una proporción molar dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1.

En una realización alternativa, la presente invención además proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada producido de acuerdo con cualquiera de los procesos de la invención anteriores.

5 El copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede comprender de 10 a 50 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 10 a 50 por ciento en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede tener un límite inferior de 10, 20, 30 o 40 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina hasta un límite superior de 20, 30, 40 o 50 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Por ejemplo, el porcentaje en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina en el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede estar dentro del intervalo de 10 a 50, o en la alternativa, el porcentaje en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina en el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede estar dentro del intervalo de 20 a 40, o en la alternativa, el porcentaje en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros α -olefina en el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede estar dentro del intervalo de 30 a 40.

15 Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina incluyen, pero sin limitarse a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Uno o más comonómeros de α -olefina pueden escogerse, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o en la alternativa, entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

20 El copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada tiene una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN. Todos los valores individuales y sub-intervalos de al menos 3,0 cN quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina de resistencia en estado fundido mejorada puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada puede tener una resistencia en estado fundido de 3,05 cN, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,08 cN, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,1 cN, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia mejorada en estado fundido puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,12 cN.

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla que comprende el copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia mejorada en estado fundido producido de acuerdo con el proceso de la invención y al menos un segundo polímero escogido entre el grupo que consiste en polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros sintéticos a modo de ejemplo útiles en la mezcla de la invención incluyen polietileno de baja densidad. Dicha composición de polietileno de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,91 g/cm³ a 0,94 g/cm³; por ejemplo, de 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³, y un índice en estado fundido (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,2 a 2 g/10 minutos. La mezcla puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,91 g/cm³ a 0,94 g/cm³; por ejemplo, de 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³, y un índice en estado fundido (I_2) dentro del intervalo de 0,05 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,1 a 2 g/10 minutos.

35 El copolímero de etileno/ α -olefina de la invención puede mezclarse con uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitarse a, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. La mezcla de copolímero de etileno/ α -olefina de la invención con uno o más aditivos puede contener cualesquiera cantidades de aditivos. La mezcla del copolímero de etileno/ α -olefina y uno o más aditivos puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso del copolímero de etileno/ α -olefina de la invención y uno o más aditivos.

Aplicación de Película

40 En aplicación, para la formación de películas, se puede usar el copolímero de etileno/ α -olefina o una de las mezclas del mismo con uno o más de otros polímeros, por ejemplo LDPE, formado por el proceso de la invención. Dichas películas incluyen, pero sin limitarse a, películas de retracción por claridad, películas de retracción por recogida, películas de estiramiento por moldeo, películas para ensilado, películas de cubierta de estiramiento, sellantes, películas para bolsas auto-portantes, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas posteriores para pañales. Se pueden emplear diferentes métodos para la fabricación de dichas películas. Las técnicas de conversión apropiadas incluyen, pero sin limitarse a, procesos de película soplada, procesos de película moldeada, procesos de bastidor de rama tensadora, proceso de burbuja doble, tal como no reticulado y parcialmente reticulado, relleno de forma vertical u horizontal y proceso de sellado. Dichas técnicas se conocen bien de forma general. En una realización, la técnica de conversión incluye, pero sin limitarse a, el proceso de película soplada.

Las películas de acuerdo con la presente invención pueden incluir al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película de multicapa preparada por medio de moldeo, soplado, calandria o procesos de revestimiento por extrusión. El copolímero de etileno/ α -olefina de la invención o una mezcla del mismo con uno o más polímeros, por ejemplo LDPE, se puede usar en una diversidad de películas, incluyendo pero sin limitarse a películas de retracción por claridad, películas de retracción por recogida, películas de estiramiento por moldeo, películas para ensilado, películas de cubierta de estiramiento, sellantes, películas para bolsas auto-portantes, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas posteriores para pañales.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no se pretende que limiten el alcance de la misma.

Preparación de los Ejemplos de Invención 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Se purificaron todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico con el nombre comercial de ISOPAR E, que se encuentra comercialmente disponible en ExxonMobil Corporation), con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se proporcionó hidrógeno en cilindros presurizados de calidad de alta pureza y no se purificó de forma adicional. Se presurizó la corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) por medio de un compresor mecánico hasta una presión que estuvo por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Se presurizó el disolvente y el comonomero (1-octeno) por medio de una bomba de desplazamiento mecánico positivo hasta una presión que estuvo por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Los componentes de catalizador individuales se diluyeron por lotes de forma manual hasta concentraciones de componentes especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizaron hasta una presión que estuvo por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). El catalizador usado en la preparación de los Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos fue un catalizador de Ziegler-Natta que tenía una proporción molar de Ti con respecto a Mg de 3 a 40 (designada en la Tabla 1 como ZN-1). El co-catalizador fue trietilaluminio (TEA). Se usaron el mismo co-catalizador y catalizador en la preparación de cada uno de los Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos. Se midieron todos los flujos de alimentación de reacción y se controlaron de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continuo consiste en un bucle, circulante, isotérmico, no adiabático y completamente líquido. Es posible el control independiente de todas las corrientes de alimentación de nuevo disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno y componentes de catalizador. La temperatura de la corriente de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno se controla para que esté entre 5°C y 50°C y típicamente 40°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La corriente de alimentación de comonomero nuevo al reactor de polimerización se alinea para añadir comonomero al disolvente de reciclaje. Se inyectó la corriente de alimentación nueva total en el reactor de polimerización, en dos puntos con volúmenes de reactor bastante iguales entre cada punto de inyección. La corriente de alimentación nueva se controla de forma que cada inyector reciba la mitad del flujo másico de la corriente de alimentación nueva total. Se inyectan los componentes de catalizador en el reactor de polimerización a través de un dispositivo de entrada de inyección especialmente diseñado y se combinan para dar lugar a una corriente de alimentación mixta de procatalizador/co-catalizador antes de la inyección en el reactor. Se alimenta el componente de cocatalizador en base a proporciones molares especificadas y calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente después de cada punto de inyección nuevo (ya sea corriente de alimentación o catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estática de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a un valor de temperatura especificado. Se proporciona circulación alrededor del bucle de reactor por medio de una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero en estado fundido) abandona el bucle y penetra en una zona en la que entra en contacto con el agente de desactivación y neutralización (típicamente estearato de calcio y agua de hidratación de acompañamiento) para detener la reacción y neutralizar el ácido clorhídrico. Además, se pueden añadir diversos aditivos en este punto. Posteriormente, la corriente va a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme el catalizador y los aditivos.

Tras la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para separar el polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. La corriente pasa posteriormente a través de una válvula de control de reducción de presión (responsable de mantener la presión del reactor en un valor especificado). La corriente penetra posteriormente en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas, en el que el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y comonomero y monómero que no ha reaccionado. Se retiran las impurezas de la corriente reciclada antes de la entrada en el reactor de nuevo. Se bombea la fracción fundida polimérica separada y desvolatilizada a través de una boquilla diseñada especialmente para la formación de pellas sumergidas, se corta para dar lugar a pellas sólidas

uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Tras la validación de las propiedades iniciales del polímero, se transfieren las pellas de polímero sólido hasta dispositivos de almacenamiento.

5 Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización se pueden reciclar o destruir. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla de nuevo al reactor tras hacerlo pasar a través de lechos de purificación. El disolvente reciclado todavía tiene co-monómero que no ha reaccionado ya que está fortificado con co-monómero nuevo antes de la re-entrada en el reactor. El disolvente reciclado puede tener todavía parte de hidrógeno que posteriormente se fortifica con hidrógeno nuevo.

10 La Tabla 1 resume las condiciones de polimerización de los Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos. Los antioxidantes usados en los Ejemplos de la Invención 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-2 vienen indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo de la Invención 1	Ejemplo de la Invención 2
Condiciones del Reactor				
Catalizador	ZN-1	ZN-1	ZN-1	ZN-1
Co-catalizador	TEA	TEA	TEA	TEA
Al/Ti	1,5	3	3	3
Conversión de Etileno	93,6	93,2	93,2	93,1
Tipo de Comonómero	1-Octeno	1-Octeno	1-Octeno	1-Octeno
Concentración de Polímero en el Reactor (% en peso)	22,3	21,8	21,9	21,8
Temperatura del Reactor, °C	175	193	210	210
Presión del Reactor, MPa (psi)	5,08 (725)	5,08 (725)	5,08 (725)	5,08 (725)
Nivel de H ₂ , % en moles	0,2220	0,0754	0,0240	0,0243
Antioxidante añadido al pos-reactor				
IRGANOX-1010, ppm	193	194	193	107
IRGANOX-1076, ppm	259	258	258	120
IRGOFAS-168, ppm	1051	1044	1047	503
IRGOFAS-168 óxido, ppm	0	0	0	0
IRGOFAS-168 total, ppm	1051	1044	1047	503

Caracterización de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y Ejemplos de la Invención 1-3

15 La Tabla 2 y la Figura 1 presentan las propiedades de los copolímeros de etileno/ α -olefina de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y Ejemplos de la Invención 1-3.

Las densidades de los Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos no difieren de forma sustancial. De igual forma, el índice en estado fundido, I_2 , de cada uno de Ejemplo Comparativo 2 y Ejemplos de la Invención 1-3 no difieren de forma sustancial. La cantidad de insaturaciones vinílicas por millón de átomos de carbono en el copolímero de etileno/ α -olefina del Ejemplo Comparativo 2 es mayor que en el Ejemplo Comparativo 1 pero todavía se encuentra fuera del intervalo de insaturación vinílica de la invención. Se produjeron cada uno de los Ejemplos de la Invención 1 y 2 a temperaturas de reactor iguales o mayores que 205°C y cada uno de los Ejemplos de la Invención 1-2 exhibieron un aumento de la resistencia en estado fundido de al menos 10 % con respecto al Ejemplo Comparativo 2. En la Tabla 2 siguiente, se calcula la Mejora de la Resistencia en Estado fundido, % de Cambio, en comparación con la resistencia en estado fundido media del Ejemplo Comparativo 2. El Ejemplo de la Invención 3 fue un copolímero de etileno/ α -olefina, producido usando un catalizador de Ziegler-Natta, obtenido a partir de Nova Chemicals con el nombre comercial de SCLAIR FP120C.

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo de la Invención 1	Ejemplo de la Invención 2	Ejemplo de la Invención 3*
Propiedades de copolímero de etileno/α-olefina					
Densidad, g/cc	0,9190	0,9220	0,9210	0,9220	0,9214
I_2 a 190°C, 2,16 kg, g/10min	1,34	0,98	0,97	1,00	0,99
I_{10}/I_2	6,97	7,73	8,35	8,03	7,92
Análisis de insaturación de RMN en sonda					
Vinileno por millón de átomos de C	21	33	50	53	66
Trisustituto por millón de átomos de C	6	7	11	14	12
Vinilo por millón de átomos de C	165	267	342	336	381
Vinilideno por millón de átomos de C	41	49	61	61	65
Total	233	356	464	464	524
Resistencia Media en Estado fundido, cN	2,32	2,80	3,17	3,13	3,38
Mejora de Resistencia en Estado fundido, % de Cambio**	-17,2 %	--	13,0 %	11,7 %	20,6 %

ES 2 628 463 T3

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo de la Invención 1	Ejemplo de la Invención 2	Ejemplo de la Invención 3*
Datos de GPC					
Mn, g/mol	28.904	30.733	29.594	26.728	25.674
Mw, g/mol	106.811	116.819	115.493	115.004	106.033
Mz, g/mol	265.376	326.599	333.331	338.586	310.399
Peso Molecular Pico, g/mol	69.459	65.856	63.449	63.308	63.792
Mw/Mn	3,70	3,80	3,90	4,30	4,13
Mz/Mw	2,48	2,80	2,89	2,94	2,93
Información de Viscosidad					
Viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), Pa-s	5.972	8.263	8.755	8.603	8.420
Viscosidad a 100 rad/s (V100), Pa-s	1.579	1.659	1.549	1.549	1.585
V0,1/V100	3,78	4,98	5,65	5,56	5,31
Tan(δ) a 0,1 rad/s (T0,1)	18,25	11,82	9,41	9,64	8,93
Tan(δ) a 100 rad/s (T100)	1,15	1,04	1,02	1,02	1,03
T0,1/T100	15,91	11,35	9,26	9,46	8,66

Métodos de Prueba

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Se prepararon las muestras para mediciones de densidad de acuerdo con ASTM D 4703-10. Se presionaron las muestras a 190°C (374 °F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 psi). Se mantuvo la temperatura a 190°C (374 °F) durante cinco minutos, y posteriormente se aumentó la presión hasta 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. Esto fue seguido de un minuto a 21°C (70 °F) y 207 MPa (30.000 psi). Se realizaron las mediciones de densidad en una hora de presionado de la muestra usando ASTM D792-08, Método B.
- 10 Se prepararon las muestras para las mediciones de densidad de acuerdo con ASTM D 4703-10.

Índice en Estado fundido

Se midió el índice en estado fundido, I₂, de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por cada 10 minutos (g/10 min). Se midió el I₁₀ de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en g/10 min.

- 15 Método de RMN ¹H

Se añadieron 3,26 g de disolución de reserva a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución de reserva es una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, peso:peso). Se purgó la disolución en el tubo con N₂ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. Se dejó el tubo de muestra tapado a temperatura ambiente durante la noche para el hinchamiento de la muestra de polímero. Se disolvió la

5 muestra a 110°C con agitación. Las muestras estuvieron libres de aditivos que pudieran contribuir a una insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como eucamida. Se llevó a cabo el experimento de RMN ¹H en un espectrómetro de Bruker AVANCE 400 MHz equipado con una criosonda de alta temperatura Bruker Dual DUL y a una temperatura de muestra de 120°C. Se llevaron a cabo dos experimentos con cada muestra para obtener los resultados, un espectro de control para cuantificar los protones poliméricos totales, y un experimento de presaturación doble, que evita los picos poliméricos intensos y permite un espectro de alta sensibilidad para la cuantificación de la insaturación. El control se llevó a cabo con pulso ZG, 4 barridos, SWH = 10.000 Mz, AQ = 1,64 s, D₁ = 5·T₁, en la que T₁ es el tiempo de relajación de espín-estructura reticular. Se llevó a cabo el experimento de presaturación doble con una secuencia de pulso modificado, lc1prf2_zz, TD = 32768, 100 barridos, DS = 4, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64 s, D₁ = 1 s, D₁₃ = 13 s, D₁+D₁₃ ≥ 5 · T₁ La secuencia de pulso lc1prf2_zz se muestra en la

10 Tabla 3.

Tabla 3

Relaciones de prosol =<lcnmr>
#incluye <Avance.incl>
"d12=20u"
"d11=4u"
1 ze
d12 p121:f2
2 30m
d13
d12 p19:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 p11:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 a 2 F0(zd)
Salida
ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 1

Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC)

15 Para las mediciones de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el sistema cromatográfico consistió en un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimientos de columna y carrusel se operaron a 140°C. Se usaron tres columnas de Polymer Laboratories 10-µm Mixed B con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Se prepararon

5 las muestras a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contenía 200 ppm de antioxidante de hidroxitolueno butilado (BHT). Se prepararon las muestras agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado fue de 100 microlitros y el caudal fue de 1,0 ml/min. Se llevó a cabo la calibración de la columna de GPC con patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular comercializados por Polymer Laboratories. Se convirtieron los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno en pesos moleculares de polietileno usando el método de Williams y Ward:

$$M_{polietileno} = A (M_{poliestireno})^B$$

10 en el que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se llevaron a cabo los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando un soporte lógico de Viscotek TriSEC Versión 3,0. Williams, T., y Ward, I.M., "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 621 (1968).

15 Los cálculos de peso molecular medio de Mw y Mn (peso molecular medio expresado en peso y peso molecular medio expresado en número para polietileno) estuvieron basados en las siguientes ecuaciones usando el método de calibración de polietileno de Williams y Ward anterior. La suma matemática en las ecuaciones se realizó a través de diferentes fragmentos de elución de la curva de elución de GPC. Se calculó la polidispersidad de la distribución de peso molecular del polímero como la proporción de Mw con respecto a Mn (Mw/Mn).

$$20 \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (RI_i * M_{calibración\ i})}{\sum RI_i}$$

$$25 \quad \overline{Mn} = \frac{\sum RI_i}{\sum \left(\frac{RI_i}{M_{calibración\ i}} \right)}$$

30 Se llevaron a cabo las mediciones de resistencia en estado fundido en un Gottfert Rheotens 71,97 (Göettfer Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar de Gottfert Rheotester 2000. Se alimentó la muestra en estado fundido (aproximadamente 25 a 30 gramos) con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud de 30 mm, diámetro de 2,0 mm y una proporción de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Tras equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se operó el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s. La temperatura del ensayo convencional fue de 190°C. La muestra se extrajo de forma uniaxial hasta un conjunto de rodillos de presión con aceleración ubicados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s². Se registró la fuerza de tracción como función de la velocidad de captación de los rodillos de presión. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en estado fundido: velocidad del conector = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del barril = 12 mm. Se presentó la resistencia en estado fundido como fuerza de meseta (cN) antes de la ruptura de la hebra. Se determinó la resistencia en estado fundido media ajustando la curva de fuerza (F) frente a la velocidad (v) a la siguiente expresión:

$$F = D + \left[\frac{(A-D)}{(1 + (C \cdot v)^B)} \right]$$

en la que: A = resistencia en estado fundido media en cN; B = pendiente del comienzo; C = velocidad característica (s/mm); y D = desfase (cN).

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

45 Se moldearon por compresión resinas para dar lugar a placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177°C (350 °F) durante cinco minutos, bajo una presión de 10,5 MPa (1500 psi) al aire. La muestra se extrajo posteriormente y se colocó en un contador para el enfriamiento.

ES 2 628 463 T3

Se llevó a cabo una exploración de frecuencia a temperatura constante usando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzado (ARES)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo purga de nitrógeno. Se colocó la muestra sobre la placa, y se permitió la fusión durante cinco minutos a 190°C. Posteriormente, se cerraron las placas hasta una distancia de separación de 2 mm, se adaptó la muestra (se retira la muestra extra que se extiende más allá de la circunferencia de la placa "25 de diámetro") y posteriormente se da comienzo al ensayo. Los experimentos se llevan a cabo a 190°C en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante a 10 %. Se analizó la respuesta de tensión en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad compleja η^* , $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$, viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}) y la proporción de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para producir un copolímero de etileno/ α -olefina que comprende las etapas de:(1) polimerizar etileno y una o más α -olefinas en un reactor de polimerización en el que se produce el copolímero de etileno/ α -olefina usando una etapa de polimerización que tiene lugar a una temperatura de al menos 205°C en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente que comprende una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un cocatalizador y pro-catalizador que contiene titanio y magnesio, en el que dicho procatalizador tiene una proporción de Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40 y en presencia de hidrógeno de 0,01 a 0,04 por ciento en moles; (2) producir de este modo un copolímero de etileno/ α -olefina con resistencia en estado fundido mejorada que tiene de 10 300 a 500 unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 átomos de carbono, medido por medio de RMN, una densidad medida de acuerdo con ASTM D 4703-10 dentro del intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice en estado fundido (I_2) medido de acuerdo con ASTM D 1238-10, 190°C, 2,16 kg dentro del intervalo de 0,05 a 50 dg/min; una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN medida por medio de un reómetro capilar a una temperatura de ensayo convencional de 190°C; como se describe en la sección experimental de la descripción y un valor de Mw/Mn de 3 a 5.
- 15 2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de polimerización tiene lugar en presencia de hidrógeno de 0,015 a 0,03 por ciento en moles.
- 3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 240°C.
- 20 4.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 215°C.
- 5.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de polimerización tiene lugar en un reactor de disolución de etapa individual.
- 25 6.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende añadir un antioxidante primario a una corriente de producto producida en el pos-reactor de etapa de polimerización, en el que el antioxidante primario es una sustancia fenólica con impedimento estérico.
- 7.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende añadir un antioxidante secundario a la corriente de producto producida en el pos-reactor de etapa de polimerización, en el que el antioxidante secundario es un fosfito.

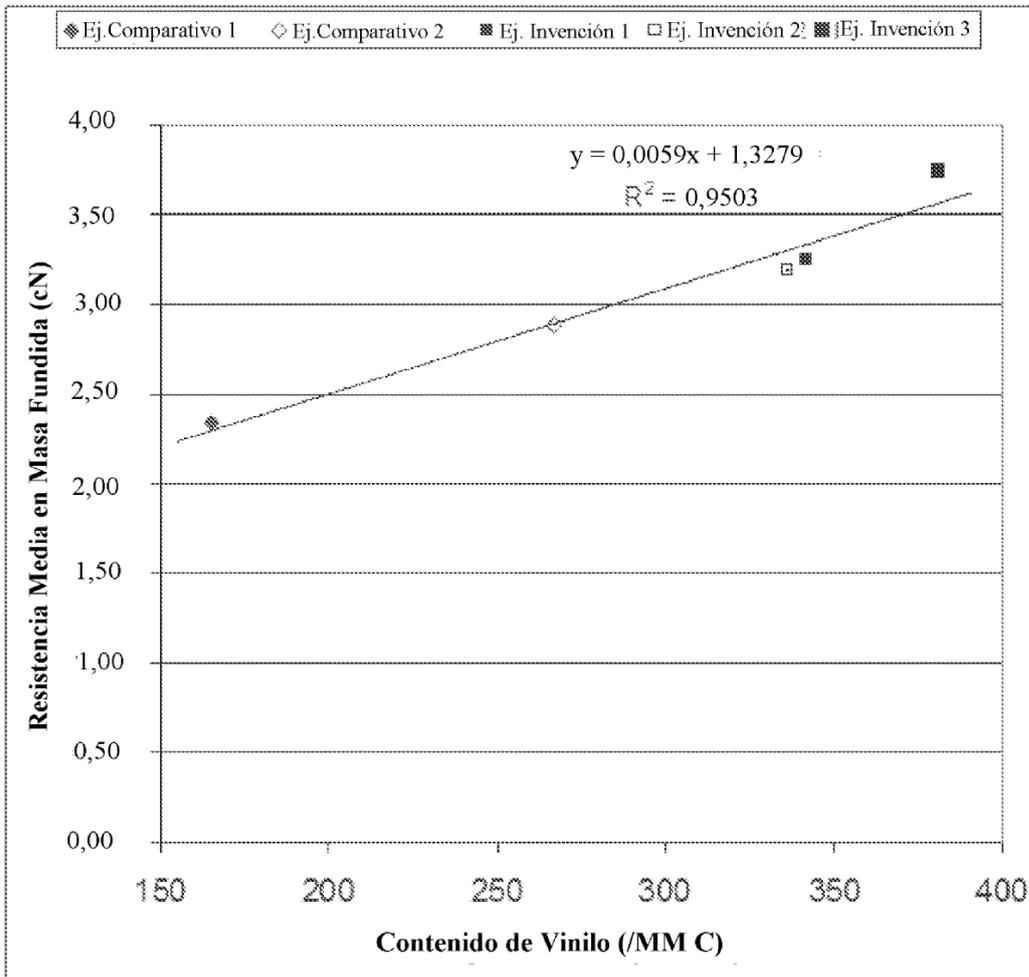


FIG. 1