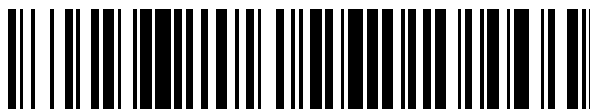


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 169**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2011** **PCT/EP2011/002613**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011** **WO11147574**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2011** **E 11727643 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2576690**

54 Título: **Composición de polietileno y método para obtenerla**

30 Prioridad:

11.06.2010 US 397540 P
14.07.2010 EP 10007278
28.05.2010 EP 10005630

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es:

FANTINEL, FABIANA;
MLHAN, SHAHRAM;
MEIER, GERHARDUS;
SCHUELLER, ULF;
HERRERA SALINAS, MACLOVIO;
PELLEGATTI, GIAMPAOLO y
MANNEBACH, GERD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 674 169 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

Composición de polietileno y método para obtenerla.

La presente invención se refiere a un nuevo polietileno plastomérico de baja densidad, que se obtiene a partir de la fase gaseosa.

5 Se conocen copolímeros de polietileno lineales, plastoméricos, de baja densidad obtenidos mediante un proceso en solución. Dichos materiales plastoméricos, de baja a muy baja densidad global, se usan como modificadores de impacto en virtud de sus propiedades elásticas, por ejemplo, en mezclas de PP utilizadas para fabricar paragolpes en la industria automotriz. Estos materiales plastoméricos de baja densidad son inherentemente pegajosos, y el material seco se aglomera y tapona fácilmente. La pegajosidad inherente no es un problema en el proceso de solución. Sin embargo, el requerimiento de solubilidad del polímero restringe el rango de Mw alcanzable para los polímeros producidos con dicho proceso de solución.

10 En fase gaseosa, los materiales hasta ahora elastoméricos y plastoméricos no han podido procesarse debido a la pegajosidad del material, que conduce a la aglomeración y, por lo tanto, a problemas de fluidización y formación de láminas, que hacen que el material simplemente no funcione en fase gaseosa de manera directa. Una de las soluciones encontrada por Union Carbide en el pasado para resolver este problema consistía en agregar sílice o negro de carbón. Sin embargo, estos aditivos afectaron las propiedades del polietileno así producido y, por lo tanto, no son deseables para uso rutinario.

15 El objeto de la presente invención fue superar las desventajas de la técnica anterior, diseñar una nueva composición de polietileno plastomérico y, según sea necesario, identificar un sistema catalítico adecuado para la síntesis en fase gaseosa mejorada, dirigido a la síntesis de dicho polietileno. Este objetivo se resolvió mediante el nuevo producto de polietileno plastomérico lineal de baja o ultra baja densidad resultante de la presente invención, que se obtiene en la misma de fase gaseosa.

20 De conformidad con la presente invención, se crea una composición de copolímero de polietileno, que tiene una densidad de 0,880 a 0,912 g/cm³, un Mw/Mn de 5 <MWD <8 y una viscosidad intrínseca en decalina a 135°C determinada de conformidad con EN ISO 1628-3 de > 1,6 dL/g, preferiblemente de 1,75 a 2,5 dL/g; dicha composición de copolímero comprende una alta densidad (HD) y una fracción de plastómero distinguible y/o separable por TREF, con relación de viscosidad intrínseca IV Plastómero/IV HD > 1, preferiblemente de 1,5 a 2,5, más preferiblemente de 1,7 a 2,3, con 10 a 30% en peso de la fracción de HD en función del peso de la composición total, y además la composición de copolímero comprende al menos un comonomero de α -olefina C4-C12, preferiblemente al menos un alqueno C4-C12-1 lineal; más preferiblemente comprende 1-buteno y/o 1-hexeno.

25 Básicamente, la nueva composición de polietileno de la presente invención comprende un componente de HDPE bajo y un componente plastomérico de alto Mw.

30 Sin pretender estar limitados por la teoría, se cree que la adición de una fracción de PE de densidad ultraelevada específica, indicada por el pico de alta temperatura en DSC, modula la adhesividad de la porción VLLDPE del producto para evitar los problemas típicos previamente encontrado con plastómeros en la polimerización en fase gaseosa. Notablemente, el producto granular que sale del reactor muestra predominantemente dos tipos de gránulos: uno más grande al que, como perlas en un collar o corona, se adhieren los más pequeños. Todos esos gránulos de distinto tamaño tienen una superficie inusualmente áspera y desigual, en contraste con los productos LLDPE o MDPE obtenidos con sistemas catalíticos relacionados de la fase gaseosa. En particular, las partículas finas son absorbidas por las propiedades adhesivas residuales, óptimamente equilibradas, de los gránulos de resina, lo que resulta en un producto que tiene una distribución de tamaño de partícula sorprendentemente estrecha y uniforme. La resistencia adhesiva es todavía lo suficientemente pequeña como para evitar la formación de aglomeraciones de partículas más grandes y, por lo tanto, obstrucción y laminación en el reactor. Esta reducción de la adhesividad es probablemente causada por la mezcla de una porción de VLLDPE con una porción de HDPE de bajo peso molecular in situ. Ambas especies preferiblemente crecen de forma concomitante en y desde las mismas partículas de catalizador soportadas. En resumen, es la adición de un material de UHDPE estrechamente definido, que permite el funcionamiento continuo a gran escala de un reactor de fase gaseosa para obtener el material de plastómero de la invención.

35 La FIG. 1 muestra una imagen microscópica de la resina del ejemplo 6 en la sección experimental, como se extrae del reactor. La superficie irregular, rugosa y la estructura generalmente poco esférica son claramente discernibles, así como las posibles partículas finas que se adhieren a los rebordes en la superficie de los gránulos. Las partículas mucho más pequeñas también se adhieren al granulado más grande, que parece ser de un tamaño comparativamente uniforme en comparación con el mismo. La leyenda de la barra de escala ($\approx 420 \mu\text{m}$) se ha ampliado en un cuadro de texto en el lado derecho de la fotografía, para facilitar su lectura.

40 Además, una vez que se logra la viabilidad de la ruta al plastómero en fase gaseosa, contrario a los procesos de solución preferidos por la técnica anterior, es posible obtener un producto de plastómero de VLDPE que tenga una cola de alto peso molecular a pesos moleculares altos >1 000 000 Da. Esta última fracción de peso es esencial para lograr buenas propiedades de procesamiento para el producto así obtenido, y es una propiedad que no se puede

conseguir mediante los procesos de solución de la técnica anterior para dicho VLLDPE plastomérico de baja densidad.

En el documento WO 2010/034520 A1 se establecen en detalle los catalizadores y sistemas catalizadores adecuados, la aditivación de cocatalizadores y los cocatalizadores preferidos, los materiales de soporte y métodos de soporte adecuados, así como los métodos de polimerización adecuados.

Preferiblemente, la composición de copolímero de polietileno de la presente invención se ha producido en una sola etapa de polimerización en un reactor de fase gaseosa, más preferiblemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado.

Más preferiblemente, sola o en combinación con una de las realizaciones mencionadas anteriormente y de las que se mencionarán más adelante, la composición de polietileno se ha producido en presencia de un sistema catalizador mixto que comprende al menos un metaloceno, que incluye preferiblemente al menos un zirconoceno. Más preferiblemente, el polietileno se ha producido en presencia de al menos un metaloceno A) y al menos otro catalizador B) de un complejo de metal de transición metalúrgico distinto del metaloceno y del catalizador Ziegler.

Preferiblemente, la composición tiene un índice de distribución de comonomeros o CDBI de <65%. El CEDBI es bien conocido por un entendido en la técnica. El CDBI (índice de amplitud de distribución de la composición) es una medida de la amplitud de la distribución de la composición de copolímero con respecto al nivel de comonomero incorporado en el polímero, donde este último reduce la cristalinidad de dominios fabricados a partir de dichas cadenas de polímero por medio de la ramificación de cadena lateral corta en comparación con el homopolímero cristalino. Esto se describe, por ejemplo, en el documento WO 93/03093. El CDBI se define como el porcentaje en peso o fracción de masa de las moléculas de copolímero, que tienen un contenido de comonomero de $\pm 25\%$ del contenido de comonomero molar total medio, es decir, la proporción de moléculas de comonomero cuyo contenido de comonomero está dentro del 50% del contenido de comonomero promedio. El CDBI se determina por análisis de TREF (fracción de elución con aumento de temperatura) (Wild et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441 o la patente de los Estados Unidos No. 5,008,204).

Preferiblemente, la composición tiene al menos dos, preferiblemente solo dos, picos en DSC (T_m): un primer pico a alta temperatura de 126,5 a 130°C, y un segundo pico a una temperatura más baja de 65 a 95°C. Más preferiblemente, la densidad para la fracción de polímero correspondiente a dicho segundo pico de DSC, que representa la fracción de masa M_c del polímero y varía de 0,870 a 0,905 g/cm³, preferiblemente de 0,880 a 0,900 g/cm³, a partir del % de cristalinidad calculado para la parte M_c en función de la entalpía de fusión.

El polietileno de la invención abarca una fracción de HDPE, donde la fracción de peso de HDPE de la composición de polietileno es de 10 a 30% (p/p), y donde dicha fracción de peso de HDPE corresponde al polímero encontrado en la curva de DSC a temperaturas superiores a la temperatura de un mínimo local de la curva DSC comprendida entre 105 y 112°C, preferiblemente por encima de 110°C en la curva DSC. Esencialmente, la fracción de HDPE corresponde a la fracción del polímero que da lugar a dicho pico de fusión a alta temperatura observable en DSC a una temperatura máxima de 126°C o superior (y también detectable en el análisis CRYSTAFTM o TREF); sin embargo, por razones puramente definitorias, en el contexto de la integración matemática del área de la curva por encima de la línea base, se elige un umbral de temperatura diferente.

Preferiblemente, sola o en combinación con una de las realizaciones descritas a continuación o más arriba, la fracción de polímero de la composición que se eluye en TREF preparativa a una temperatura de 85°C o menos comprende más del 0,5% en peso de cadenas de polímero que tienen un peso molecular de >1.000.000 Da, preferiblemente, más del 1,0% en peso de dichas cadenas poliméricas. Más preferiblemente, dicha fracción de polímero, que se eluye a una temperatura de 85°C o menos en TREF, tiene un contenido de comonomero de > 5% en moles, preferiblemente tiene un contenido de comonomero de 12 a 22% en peso. TREF analiza la distribución de comonomeros en función de la frecuencia de ramificación de cadena lateral corta esencialmente independiente del peso molecular, con base en el comportamiento de fusión diferencial de las diferentes fases en el polímero semicristalino, donde las fracciones tienen un % de cristalinidad inferior que se eluye de manera anticipada (para la guía de método, descripción detallada de cp. en Wild, L., Temperature rising elution fractionation, Adv. Polymer Sci. 98: 1-47, (1990), para cualquier problema no abordado en Wild, L., remitirse a la descripción de TREF que se incluye en la patente de los Estados Unidos No. 5,008,204). Para el TREF preparativo destinado a resolver la composición de polietileno de la presente invención en dos fracciones distintas, un plastómero y una fracción de alta densidad que posteriormente se someten a la medición de la viscosidad intrínseca, se aplicó arbitrariamente un protocolo particular:

Se aplicó el siguiente enfoque para obtener una separación entre la fracción plastomérica y el componente HDPE. Se disolvió una cantidad de muestra de entre 1 y 2 g en 180 mL de o-xileno a 137°C, bajo agitación durante aproximadamente 1 h. Esta solución luego se cargó en una columna de acero con un soporte inerte y se calentó a la misma temperatura que la solución de muestra.

La cristalización del polímero se llevó a cabo a partir del enfriamiento lineal en 10 h de 137 a 77°C. La elución del polímero fue por etapas: a 77, 100 y 137°C con o-xileno. Se recuperaron dos fracciones de muestra (77 y 100°C) por precipitación con acetona y posteriormente se investigaron con otras técnicas analíticas. A 137°C no se encontró ningún polímero. Las primeras fracciones se obtienen del material plastomérico, mientras que el HDPE se encuentra en el segundo.

Preferiblemente, de conformidad con la presente invención, sola o en combinación con solo algunas o todas las formas de realización mencionadas anteriormente y a continuación, también la viscosidad intrínseca de la parte de Mc o de plastómero de la composición total de polietileno es al menos 1,8 dL/g o mayor, preferiblemente de 2,0 a 2,5 dL/g.

- 5 Más preferiblemente, en combinación, la relación adimensional de las viscosidades intrínsecas de la fracción de plastómero dividida por fracción de alta densidad es $>1,5$, preferiblemente, $>1,9$. Más preferiblemente, sola o en combinación, la viscosidad intrínseca de la fracción de alta densidad es $<2,0$ dL/g, preferiblemente, $<1,3$ dL/g.

Más preferiblemente, en particular en combinación con la realización precedente, una segunda fracción de polímero que se eluye a una temperatura de $>85^{\circ}\text{C}$ en TREF tiene un peso molecular promedio ponderado $M_w < 100.000$ Da y un M_w/M_n de 4 a 10.

10 Preferiblemente, sola o en combinación con una de las realizaciones anteriores, la composición de polietileno de conformidad con la presente invención tiene una densidad de 0,890 a 0,905 g/cm³.

Preferiblemente, sola o en combinación con una de las realizaciones anteriores, la composición de polietileno tiene un valor de P50 de entre 1100 y 1800 μm y, preferiblemente, un intervalo de análisis de tamizado (90%/10%) de distribución de tamaño de partículas de >1 a 1,3. Estos parámetros de tamaño de partícula, tamaño de tamiz medido, son bien determinados rutinariamente por el entendido en la técnica.

Otros objetos de la presente invención son el uso del polietileno de la presente invención, como se describió anteriormente mediante cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente o cualquier combinación de estas, para producir una fibra o moldeado, además una mezcla de polímero que comprende dicho polietileno, preferiblemente para uso en la fabricación de paragolpes de vehículos de cualquier tamaño, en particular y más preferiblemente, para automóviles, autobuses o camiones. Se pueden encontrar ejemplos de aplicaciones en la patente de los EE.UU. No. 6,391,977 B1, por ejemplo; la composición de polietileno de la presente invención se debe usar principalmente como un material modificador de impacto, en reemplazo de los materiales modificadores de la técnica anterior usados en dicha patente de los EE.UU. 977.

25 Sección experimental

La determinación de la temperatura (segundo calor de fusión, T_m2) y la entalpía de fusión y cristalización se llevó a cabo por calorimetría de barrido diferencial (DSC) mediante el uso de un método descrito en ISO 11357-3: 1999 (E) en DSC Q2000 (TA Instruments, Helfmann-Park 10, 65760 Eschborn) con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min e indio para calibración. El procesamiento de datos y el cálculo se llevaron a cabo mediante el uso de TA Universal Analysis 2000 (TA Instruments, Helfmann-Park 10, 65760 Eschborn). El soporte de muestras, una bandeja de aluminio, se carga con 5 a 6 mg de la muestra y se sella. La muestra luego se calienta desde temperatura ambiente a 200°C , a una velocidad de calentamiento de 20 K/min (primer calentamiento). Después de un tiempo de espera de 5 minutos a 200°C , que permite la fusión completa de los cristalitas, la muestra se enfría a -10°C a una velocidad de enfriamiento de 20 K/min y se mantiene allí durante 2 minutos. Finalmente, la muestra se calienta de -10°C a 200°C , a una velocidad de calentamiento de 20 K/min (segundo calentamiento). Después de la construcción de una línea de base se mide el área debajo del máximo del segundo ciclo de calentamiento y se calcula la entalpía de fusión (ΔH_f) en J/g de conformidad con ISO 11357-3 (1999). Para calcular la fracción de HDPE (% de HDPE, división) del polímero se realiza una perpendicular a la línea base en el mínimo local de la curva, si está entre 105 y 112°C . Si las máximas no están separadas o el mínimo es menor que 105°C , la perpendicular se realiza a 110°C . Se mide el área bajo del máximo desde la perpendicular al extremo de alta temperatura de la curva DSC y se calcula la entalpía $\Delta H_{2, HD}$. $\Delta H_{2, HD}$ se divide por 220 J/g para dar obtener la fracción de HDPE del polímero.

Para determinar la densidad de la fracción de temperatura máxima más baja del polímero, habitualmente llamada parte Mc (Masa de fracción polimérica que muestra la fusión cristalina, que se puede obtener mediante la división del calor de fusión de esa parte Mc [J] por la entalpía de cristalización específica [J/g]), primero se determina la cristalinidad; en primer lugar se determina el porcentaje de cristalinidad a partir del endotermo de fusión mediante el software Universal Analysis, basado en un valor H_c de 293 J/g para el material cristalino al 100% (R. Blaine, TA Instruments - Documento TA123, 'Determination of Polymer Crystallinity by DSC', también cp. Mathot y otros, Heat capacity, enthalpy and crystallinity of polymers from DSC and determination of the DSC peak base line, Thermochimica Acta, Vol. 151, septiembre de 1989, págs. 241-259). Como se sabe, la cristalinidad del polímero se correlaciona estrictamente con la densidad; para la interconversión del porcentaje de cristalinidad al valor de densidad se utilizó la fórmula $d [\text{g/cm}^3] = \text{cristalinidad} [\%] 0,0014 [\text{g/cm}^3] + 0,854$.

La distribución de masa molar (MWD) o polidispersidad se define como M_w/M_n . La definición de M_w , M_n , M_z , MWD se puede encontrar en 'Handbook of PE', ed. A. Peacock, págs. 7-10, Marcel Dekker Inc., Nueva York/Basilea 2000. La determinación de las distribuciones de masa molar y las medias M_n , M_w y M_w/M_n derivadas de ellas se realizó mediante cromatografía por permeación en gel a alta temperatura utilizando un método descrito en DIN 55672-1:1995-02, publicado en febrero de 1995. A continuación, se incluyen las desviaciones de conformidad con la norma DIN antes mencionada: Solvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura de los aparatos y soluciones 135°C y, como detector de concentración, un detector de infrarrojos IR-4 de PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España) que se puede utilizar con TCB.

Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con las siguientes pre-columnas SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3×) y SHODEX UT 807 conectadas en serie. El disolvente fue destilado al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con 0,025% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La velocidad de flujo utilizada fue 1 ml/min, la inyección fue de 500 µL y la concentración de polímero estaba en el rango de 0,01% <conc. <0,05% p/p. La calibración del peso molecular se estableció usando las normas de poliestireno monodisperso (PS) de Polymer Laboratories (ahora Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) en el rango de 580 g/mol a 11600000 g/mol y, además, con hexadecano. La curva de calibración se adaptó posteriormente a polietileno (PE) mediante el método de calibración universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., & en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753 (1967)). Los parámetros de Mark-Houwink utilizados fueron para PS: $k_{PS} = 0,000121 \text{ dl/g}$, $\alpha_{PS} = 0,706$ y para PE $k_{PE} = 0,000406 \text{ dl/g}$, $\alpha_{PE} = 0,725$, válidos en TCB a 135°C. El registro, la calibración y el cálculo de datos se realizó mediante NTGPC_Control_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (HS—Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim), respectivamente. Además, con relevancia para un procesamiento de extrusión suave y conveniente a baja presión, preferiblemente la cantidad de polietileno de la invención con una masa molar de <1 Mio. g/mol, como se determina mediante GPC para la determinación estándar de la distribución del peso molecular, es preferiblemente mayor que 95,5% en peso. Esta determinación se realiza en el curso habitual de la medición de distribución de masa molar mediante el software WIN-GPC de la compañía HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Ober-Hilbersheim/Alemania, véase supra.

La aplicación del método de calibración universal basado en las constantes de Mark-Houwink mencionadas anteriormente también puede inferirse en detalle de ASTM-6474-99, junto con una explicación adicional sobre el uso de un PE-estándar interno adicional para inyectar una muestra determinada durante la cromatografía, después de la calibración.

La calibración de partículas para la determinación de P50 y/o el intervalo de partículas se llevó a cabo de conformidad con ISO 9276-1::2004.

El análisis de los contenidos de comonomero de polietileno se llevó a cabo de conformidad con ASTM D6645-01 (2010).

Otro objeto de la invención es un catalizador mixto, que comprende como primer catalizador bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)zirconio dihalógeno y como segundo catalizador 2,6-bis[1-(2-cloro-4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina hierro (II) dihalógeno, donde el halógeno se selecciona del grupo que consiste en fluoruro, cloruro y bromuro, más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en fluoruro o cloruro, más preferiblemente donde el halógeno es cloruro. En una realización preferida adicional, el catalizador mixto se lleva sobre un material de soporte sólido acoplado cuyo soporte es preferiblemente un óxido refractario inorgánico. Debe entenderse que un material de soporte acoplado debe estar revestido con al menos dos especies de catalizador diferentes, que esté junto con los diferentes catalizadores que constituyen el sistema de catalizador mixto.

Preparación de los sistemas de catalizador mixto:

Los complejos 1 y 2 se usaron para la preparación del catalizador

El complejo 1 es dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)zirconio disponible comercialmente de Albemarle Inc.

El complejo 2 es 2,6-bis[1-(2-cloro-4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina. Se preparó como en el ejemplo 1 del documento WO 98/27124 y se hizo reaccionar de manera análoga con cloruro de hierro (II) a dicho complejo 2.

Se recibió metilalumoxano (MAO) de Chemtura Inc. como solución de tolueno al 30% (p/p).

Soporte:

XPO-2326A, gel de sílice secado por pulverización de Grace

Pretratamiento de soporte XPO-2326 A se calcinó a 600°C durante 6 horas.

Preparación del sistema de catalizador:

En un reactor de 3,09 l se añadió A kg de MAO (4,75 M en Toluol, 0,78 mol). En un matraz de 0,5 l separado, se mezcló B gr complejo 1 con C gr complejo 2. El polvo se transfirió al reactor de acero de 3,09 l y el matraz se enjuagó con 500 ml de tolueno. El volumen de la solución fue 105% del de los poros del soporte.

La mezcla se agitó y se dejó enfriar a -30°C durante una hora, luego se vertió en el reactor de 10 l muy lentamente, es decir, gota a gota. #La mezcla se agitó durante 1 h. Luego, se añadió heptano al volumen de catalizador de la solución que fue 250% del de los poros del soporte, de modo que se obtuvo una suspensión.

La suspensión del catalizador se agitó durante 30 minutos. El catalizador se había lavado, filtrado y secado con flujo de nitrógeno hasta obtener un polvo de flujo libre color marfil.

La relación de cargas del complejo 1 y la del complejo 2 es E $\mu\text{mol/g}:\mu\text{mol/g}$ y la relación Al/(complejo 1+complejo 2) es F:1 mol:mol.

Catalizador	A MAO Kg	B complejo1 gr	C complejo2 gr	E compl1:compl2 $\mu\text{mol/g}:\mu\text{mol/g}$	F Al:M
1	5,8	25,4	114,5	9/53	85
2	5,8	46,6	114,5	17/53	95
3	5,8	19,8	114,5	7/53	98

5 Proceso de polimerización:

Las muestras se han producido en el proceso continuo de lecho fluidizado de fase gaseosa. Los detalles del proceso se informan en la Tabla 1. El catalizador se dosificó en el reactor de forma discontinua por medio de nitrógeno presurizado. La presión del reactor se controló a 24 barg (barómetro, es decir, aumento de la presión relativa por encima de la presión atmosférica). El resultado promedio de polietileno del reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa fue de 5 kg/h (Detalles en la Tabla 1). La retención en el reactor se controló para que fuera de 15 kg, por lo que el tiempo de permanencia en el reactor fue de 3 horas. La velocidad del gas fue de 0,35 m/s. Como antiestático, se alimentaron 12 ppm (basado en PE) Costelan AS100, aunque sorprendentemente se demostró que los antiestáticos no son un elemento obligatorio para la aplicación de plastómeros, a diferencia de los productos de mayor densidad. Aun así, el antiestático contribuyó a maximizar el kilometraje. Se logró un alto kilometraje, no se observó laminación durante la operación del reactor. El polímero descargado se secó de manera continua por lavado con nitrógeno.

Catalizador 1: produjo las muestras 1, 2, 3, 4, 6

Catalizador 2: produjo la muestra 4, catalizador 3: produjo la muestra 7

Las condiciones de polimerización utilizadas en los ejemplos se informan en la Tabla 1:

20

Tipo de producto	C2C6			C2C4			
Muestra	1	2	3	—	5	6	7
Kilometraje [g/g]	6300	6400	6500	—	7540	7500	8400
Temperatura [° C.]	80	80	70	—	73	73	73
Etileno [Vol %]	57	58	49,5	—	51	51	54,7
Hexeno/buteno [Vol %]	3,7	4,2	2,3	—	15	15,3	13,9
Etileno [kg/h]	5,8	5,5	5,5	—	5,5	4,5	5,1
Hexeno/buteno [kg/C2 kg]	0,2	0,2	0,25	—	0,25	0,25	0,25
Hydrógeno [ppm basado en PE]	36	0	34	—	23	23	22
Resultado [kg/h]	4,6	4,8	4,9	—	4,2	4,1	4,5
MFR 2,16 kg [g/10 min]	2,7	1,1	2	—	1,4	1,2	0,9
Densidad [g/cm ³]	0,912	0,912	0,902	—	0,911	0,909	0,903
División HDPE [%]	24	23	20	—	27	25	15

Los detalles del producto se informan en la Tabla 2.

Muestra	1	2	3	5	6	7
IV [dL/g]	1,64	1,81	1,81	1,75	1,89	2,09
GPC Mw [g/mol]	95592	137842	108350	104269	116809	122324
GPC Mw/Mn	5,2	7,19	6,25	6,67	6,97	5,25
HDPE[%] de DSC	24	23	20	27	25	15
C6 (C4) IR [%]	(C6) 12	(C6) 11	(C6) 14	(C4) 12	(C4) 12	(C4) 14
Density parte Mc [g/cm ³]	0,898	0,896	0,888	0,893	0,892	0,893
C6 Mc [%]/IV Mc [dl/g]	16/1,8	14/2,0	18/2,0	18/2,0	17/2,2	19/2,3
DSC Tm2 [° C.] I	127,4	127,2	126,78	127,5	127,7	126,9
DSC Tm2 [° C.] II	89	88	81	74	70	78
DSC ΔH2 [J/g]	92,1	92,4	79	95	85	70
Densidad total del polímero [g/cm ³]	0,912	0,912	0,902	0,911	0,909	0,903
MFR 190° C., 2,16 kg [g/10']	2,7	1,2	2	1,4	1,2	0,9

Los datos relacionados con la morfología del polvo se informan en la Tabla 3, que figura a continuación:

5

Muestra	1	2	3	5	6	7
P50[micras]	1654	1589	1655	1218	1364	1378
Análisis por tamices - Distrib. de tamaño de part.	1,04	1,14	1,03	1,16	1,24	1,1
Densidad a granel [g/cm ³]	349	365	339	371	376	347

Los datos de viscosidad intrínseca, que pueden obtenerse después de la separación mediante TREF preparativo, se informan en la Tabla 4, que figura a continuación:

Muestra	1	2	3	5	6	7
IV Mc [dl/g]	1,8	2,0	2,0	2,0	2,2	2,3
IV HDPE[dl/g]	1,0	10	1,0	1,0	1,0	1,0
IV plastómero/IV HDPE	1,8	2,0	2,0	2,0	2,2	2,3

10

El material de muestra adicionalmente homogeneizado, aditivado y granulado por medio de un extrusor de bomba de engranajes mostró excelentes propiedades mecánicas como se esperaba para un material plastómero modificador de impacto, como se informa en la Tabla 5, que figura a continuación:

Extrusor: LCM50

15 Schneckentyp: E-1H

Temperatur Drossel: 192°C.

Durchsatz: 63 [kg/h]

Saugdruck: 0,5 [bares]

Drehzahl: 1000 [U/min]

20 Spez. Energie: 0,184 [kW/kg]

Drehmoment:111[Nm]

Aditivado con:

500 ppm Ca-Stearat

1600 ppm Hostanox PAR 24 FF

800 ppm Irganox 1010

5 500 ppm Zn-Stearat

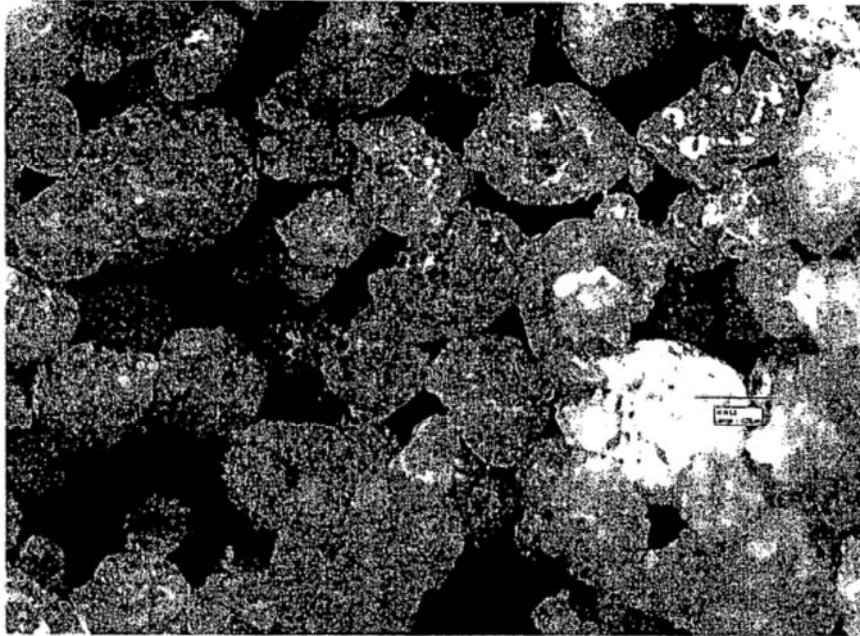
TABLA 5, Rendimiento en prueba mecánica

Muestra	1	2	3	4	5
AZK 23°C. [kJ/m ²]	374	387	349	316	319
AZK 23° C. Stabw.	18,9	56	24	25	24
AZK -30°C. [kJ/m ²]	412	379	404	516	389
AZK -30° C. Stabw.	23	16,4	21	92	25
Charpy aCN -40°C. [kJ/m ²]	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción
Charpy aCN 20°C. [kJ/m ²]	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción	Sin interrupción
Dureza Shore A	96	92	94	96	94
Dureza Shore A Stabw.	0,5	3,3	2,8	0,5	2,3

REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero de polietileno, que tiene una densidad de 0,880 a 0,912 g/cm³, un Mw/Mn de 5
5 <MWD <8, y una viscosidad intrínseca en decalina a 135°C determinada de conformidad con EN ISO 1628-312003 de > 1,6 dL/g, preferiblemente de 1,75 a 2,5 dL/g; dicha composición de copolímero comprende una alta densidad (HD) y una fracción de plastómero distinguible y/o separable por TREF, con relación de viscosidad intrínseca IV Plastómero/IV HD > 1, preferiblemente de 1,5 a 2,5, más preferiblemente de 1,7 a 2,3, con 10 a 30% en peso de la fracción de HD en función del peso de la composición total, y además la composición de copolímero comprende al menos un comonomero de α -olefina C4-C12, preferiblemente al menos un alqueno C4-C12-1 lineal, más preferiblemente comprende 1-buteno y/o 1-hexeno.
- 10 2. Uso de un polietileno de conformidad con la reivindicación 1 para producir una fibra o un moldeado.
3. Uso de una mezcla de polímeros que comprende el polietileno de conformidad con la reivindicación 1 para producir paragolpes para vehículos, en particular, automóviles, autobuses y camiones.

Fig. 1



Registro
de la
barra:
longitud
429 μm