

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 049**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 110/14 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2016 E 19152137 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3489266**

54 Título: **Resina de rotomoldeo de alta densidad**

30 Prioridad:

08.12.2015 CA 2914166

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

27.09.2024

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

BELLEHUMEUR, CELINE y
HOIDAS, MARK

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 980 049 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

Resina de rotomoldeo de alta densidad

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a resinas de polietileno de rotomoldeo que tienen una densidad de aproximadamente 0,950 g/cc con una buena rigidez. No parece haber ninguna resina comercial de rotomoldeo en este intervalo de densidad. Los productos fabricados con la resina tienen unas propiedades físicas competitivas.

10

Antecedentes de la técnica

Hay varias consideraciones diferentes para fabricar una resina adecuada para usar en la fabricación por rotomoldeo. La resina debe ser: susceptible de ser producida a unas velocidades de producción comercialmente aceptables; adecuada para usar en el proceso de rotomoldeo (por ejemplo, que tenga una temperatura de sinterización adecuada y una velocidad de enfriamiento adecuada para ser extraída del molde) y, por último, debe tener unas propiedades adecuadas para la aplicación de uso final. Una propiedad importante que se busca es la resistencia al impacto a baja temperatura. Otra propiedad importante que se busca es la resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales. La resina no debe agrietarse por la exposición a productos químicos, luz solar, etc. en aplicaciones tales como los pulverizadores de tanque para uso agrícola, cisternas y piezas rotomoldeadas más pequeñas.

15

20

La patente de Estados Unidos 7.790.826, concedida el 7 de septiembre de 2010 a Davis *et al.*, cedida a Dow Global Technologies Inc., enseña una resina útil en el moldeo por compresión útil para fabricar tapones para agua embotellada o bebidas carbonatadas. La divulgación no enseña ni sugiere resinas adecuadas para usar en aplicaciones de moldeo rotacional.

25

La patente de Estados Unidos 6.448.341, concedida el 10 de septiembre de 2002 a Kolthammer *et al.*, cedida a Dow, la Dow Chemical Company, enseña una mezcla de polímeros en solución que es útil en el moldeo rotacional. Una característica esencial de la patente es que uno de los componentes tiene una densidad inferior a 0,908 g/cc. No hay ningún componente en el polietileno de la presente invención que tenga una densidad inferior a 0,908 g/cc. Además, los polímeros de Kolthammer tienen un IF (I_2) de aproximadamente 3 a 100 g/10 min. Los polímeros de la presente invención tienen un IF (I_2) de aproximadamente 1,0 a 1,5 g/10 min.

30

La presente invención pretende proporcionar una resina de mayor densidad adecuada para aplicaciones de rotomoldeo que tenga mayor rigidez mejorada y una baja combadura.

35

Divulgación de la invención

En una realización, la presente invención proporciona una resina de polietileno que comprende menos del 1,5 % en peso de 1-octeno y el resto de etileno, que tiene una densidad de 0,948 g/cc a 0,953 g/cc, un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 2,16 kg a una temperatura de 190 °C (I_2) de 1,0 g/10 minutos a 1,5 g/10 minutos; un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura de 190 °C (I_{21}) de 32 g/10 minutos a 55 g/10 minutos; un peso molecular medio en peso (M_w) determinado por cromatografía de penetración en gel (GPC) de 95.000 a 120.000; un peso molecular medio en número determinado por cromatografía de penetración en gel (GPC) de 20.000 a 40.000; un peso molecular medio z (M_z) de 240.000 a 360.000; un M_w/M_n de 2,5 a 4,5; un M_z/M_w de 2,5 a 3,5; y que tiene un CBDI (50) de 80 a 95, un grado de insaturación residual inferior a 0,22 por cada 1.000 átomos de carbono, preferentemente entre 0,06 y 0,22, la distribución de peso molecular determinada por GPC de dicho polímero se desconvoluciona en al menos dos componentes que comprenden:

40

45

50

del 20 % al 40 % en peso de un primer componente que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) calculado de 200.000 a 250.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 90.000 a 140.000; un peso molecular medio z (M_z) de 390.000 a 520.000 y una densidad estimada de 0,921 g/cc a 0,930 g/cc;

55

del 40 % al 70 % en peso de un segundo componente que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) calculado de 20.000 a 57.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 10.000 a 30.000; un peso molecular medio z (M_z) de 30.000 a 80.000 y una densidad estimada de 0,948 g/cc a 0,953 g/cc, siempre que la diferencia de densidad entre el componente dos y el componente uno sea inferior a 0,030 g/cc.

En una realización adicional, la composición comprende un tercer componente que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) calculado de 60.000 a 130.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 30.000 a 65.000; un peso molecular medio z (M_z) de 90.000 a 180.000 y una densidad estimada de 0,935 g/cc a 0,945 g/cc, preferentemente de 0,938 g/cc a 0,943 g/cc.

60

En una realización adicional, la resina de polietileno tiene un módulo secante de flexión al 1 % de 1200 MPa a 1300 MPa.

65

En una realización adicional, la resina de polietileno tiene una energía media de rotura no inferior a 203,37 J (150 ft.lb) y una ductilidad superior al 80 %, medida mediante pruebas de rendimiento en impacto de la ARM a baja temperatura.

5 En una realización adicional, la resina de polietileno tiene una resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales no inferior a 330 horas cuando se mide en las condiciones ESCR A100 100 % de CO-630 y B100 100 % de CO-630.

En una realización adicional, la resina de polietileno comprende no menos del 0,6 % en peso de 1-octeno.

10 En una realización adicional, la resina de polietileno tiene un Mw/Mn de 2,5 a 4,5.

En una realización adicional, la resina de polietileno tiene un Mz/Mw de 2,5 a 3,5.

15 En una realización adicional, el primer componente está presente en una cantidad del 20 al 40 % en peso de la composición polimérica total.

En una realización adicional, el segundo componente puede estar presente en una cantidad del 40 % al 70 % en peso de la composición polimérica total.

20 En una realización adicional, la presente invención proporciona una pieza rotomoldeada que utiliza la resina anterior.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 es una gráfica de la distribución del peso molecular obtenida por GPC del polímero del ejemplo 1 de la invención, y las predicciones del modelo informático de las distribuciones del peso molecular del primer, segundo y tercer polímero de etileno que están comprendidos en el polímero del ejemplo 1 de la invención.

La figura 2 es una gráfica de la distribución del peso molecular obtenida por GPC del polímero del ejemplo 2 de la invención, y las predicciones del modelo informático de las distribuciones del peso molecular del primer, segundo y tercer polímero de etileno que están comprendidos en el polímero del ejemplo 2 de la invención.

30 La figura 3 es una gráfica de la distribución del peso molecular obtenida por GPC del polímero del ejemplo 3 de la invención, y las predicciones del modelo informático de las distribuciones del peso molecular del primer y segundo polímero de etileno que están comprendidos en el polímero del ejemplo 3 de la invención.

35 La figura 4 es una gráfica de la distribución del peso molecular obtenida por GPC del polímero del ejemplo comparativo 3, y las predicciones del modelo informático de las distribuciones del peso molecular del primer, y segundo polímero de etileno que están comprendidos en el polímero del ejemplo comparativo 3.

40 En las figuras 5 a 10 se muestran las gráficas de los valores $w_i \cdot \text{PSP}_2$ calculados frente al $\log M$ para los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos, respectivamente, lo que también puede ser revelador cuando se intenta comprender y predecir las relaciones entre las propiedades de las estructuras. El área bajo la curva resultante $w_i \cdot \text{PSP}_2$ frente al $\log M$ define el PSP2 para toda la muestra de polímero.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Intervalos numéricos

45 Todos los intervalos de composición expresados en el presente documento están limitados en total a, y no exceden de, el 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Cuando puede haber presentes múltiples componentes en la composición, la suma de las cantidades máximas de cada componente puede exceder el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenden fácilmente, las cantidades de los componentes realmente utilizados se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

50 Los polímeros de la presente invención se fabrican mediante un proceso como se describe en la Patente de Estados Unidos 8.101.693 concedida el 24 de enero de 2012 a nombre de Van Asseldonk *et al.*, cedida a NOVA Chemicals (International) S.A.

55 El proceso utiliza dos reactores CSTR seguidos de un reactor tubular.

60 La temperatura del reactor o reactores en un proceso en solución a alta temperatura es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 120 °C a 250 °C. El límite superior de temperatura se verá influido por consideraciones bien conocidas por los expertos en la materia, tales como el deseo de maximizar la temperatura de funcionamiento (para reducir la viscosidad de la solución), mientras se conservan unas buenas propiedades del polímero (ya que el aumento de las temperaturas de polimerización reduce generalmente el peso molecular del polímero). En general, la temperatura superior de polimerización estará preferentemente entre 200 y 300 °C. El proceso de reacción más preferido es un "proceso a presión media", lo que significa que la presión en el reactor o reactores es preferentemente inferior a aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa). Las presiones preferidas son de 10.000 a 40.000 kPa (1.450-5.800 psi), lo más preferentemente de aproximadamente 14.000-22.000 kPa (de 2.000 psi a 3.000 psi).

En algunos esquemas de reacción, la presión en el sistema de reactor debe ser lo suficientemente alta para mantener la solución de polimerización como una solución de fase única y para proporcionar la presión previa necesaria para suministrar la solución de polímero desde el sistema de reactor a través de un sistema intercambiador de calor y hacia un sistema de desvolatilización. Otros sistemas permiten que el disolvente se separe en una corriente rica en polímeros y otra pobre en polímeros para facilitar la separación de los mismos.

El proceso de polimerización en solución puede llevarse a cabo en un "sistema de reactor" agitado que comprenda uno o más reactores de tanque agitado o en uno o más reactores de bucle o en un sistema mixto de reactor de bucle y tanque agitado. Los reactores pueden funcionar en tándem o en paralelo. En un sistema de doble reactor en tándem, el primer reactor de polimerización funciona preferentemente a una temperatura más baja. El tiempo de permanencia en cada reactor dependerá del diseño y de la capacidad del reactor. En general, los reactores deben funcionar en unas condiciones que permitan lograr una mezcla completa de los reactivos.

Un proceso de polimerización en solución particularmente útil utiliza al menos dos reactores de polimerización en serie. La temperatura de polimerización en el primer reactor es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 180 °C (preferentemente de aproximadamente 120 °C a 160 °C), y el segundo reactor funciona preferentemente a una temperatura ligeramente superior (hasta aproximadamente 220 °C). El proceso de reacción más preferido es un "proceso a presión media", lo que significa que la presión en cada reactor es preferentemente inferior a aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa), lo más preferente entre aproximadamente 2.000 psi a 3.000 psi (aproximadamente 14.000-22.000 kPa).

La expresión "reactor tubular" pretende expresar su significado convencional, a saber, un simple tubo. El reactor tubular de esta invención tendrá una relación de longitud/diámetro (L/D) de al menos 10/1. El reactor tubular no se agita. Preferentemente, el reactor tubular funciona adiabáticamente. Por lo tanto, a medida que progresa la polimerización, el comonomero restante se consume cada vez más y la temperatura de la solución aumenta (ambas cosas mejoran la eficacia de la separación del comonomero restante de la solución de polímero). Es especialmente preferido que el aumento de temperatura a lo largo del reactor tubular sea superior a 3 °C (es decir, que la temperatura de descarga desde el reactor tubular sea al menos 3 °C mayor que la temperatura de descarga desde el CSTR que alimenta el reactor tubular).

El reactor tubular utilizado en esta invención tiene un puerto de suministro para el etileno y el disolvente adicionales. El suministro se "atempera", es decir, la temperatura del etileno y/o del disolvente adicional se calienta por encima de la temperatura ambiente (preferentemente hasta aproximadamente 100 °C), pero la temperatura es inferior a la temperatura de descarga del reactor tubular. En una realización preferida, el etileno se atempera a una temperatura de entre 100 y 200 °C. Lo más preferido es añadir el etileno con disolvente.

La cantidad de disolvente (expresada como una proporción en peso, basada en el etileno) es preferentemente de 20/1 a 0,1/1, especialmente de 10/1 a 1/1.

Opcionalmente, el reactor tubular puede tener también puertos de suministro para catalizador, cocatalizador, comonomero y/o agente de telomerización adicionales (tal como hidrógeno). Sin embargo, en una realización muy preferida, no se añade ningún catalizador adicional al reactor tubular.

El volumen total del reactor tubular es preferentemente al menos un 10 % del volumen del al menos un CSTR, especialmente del 30 % al 200 % (para mayor claridad, si el volumen del CSTR es de 1000 litros, entonces el volumen del reactor tubular es de al menos 100 litros, y preferentemente es de 300 a 2000 litros).

La cantidad total de etileno añadida al reactor tubular es preferentemente del 1 % al 50 % en peso del total de etileno añadido al o a los CSTR. Por ejemplo, si un CSTR está funcionando con un caudal de etileno de 1000 kg/h, entonces el flujo de etileno al reactor tubular sería de 10 a 500 kg/hora. De forma similar, si dos CSTR estuvieran funcionando con un flujo de etileno de 1000 kg/h al primero y 500 kg/h al segundo, entonces el flujo de etileno al reactor tubular sería de 15 a 750 kg/h.

En general, el polímero o la resina de polietileno resultante comprende menos de 1,5, en una realización, más de 0,6, en una realización adicional del 0,7 % al 1,2 % en peso de 1-octeno y el resto de etileno, que tiene una densidad de 0,948 a 0,953, un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 2,16 kg a una temperatura de 190 °C (I_2) de 1,0 g/10 minutos a 1,5 g/10 minutos, en algunas realizaciones de 1,1 g/10 minutos a 1,3 g/10 minutos; un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura de 190 °C (I_{21}) de 32 g/10 minutos a 55 g/10 minutos, en algunas realizaciones de 36 g/10 minutos a 50 g/10 minutos; un peso molecular medio en peso (Mw) determinado por cromatografía de penetración en gel de 95.000 a 120.000, en algunas realizaciones de 100.000 a 115.000; un peso molecular medio en número (Mn) determinado por cromatografía de penetración en gel de 20.000 a 40.000, en algunas realizaciones de 25.000 a 35.000; un peso molecular medio z (Mz) de 240.000 a 360.000, en algunas realizaciones de 260.000 a 325.000; un Mw/Mn de 2,3 a 4,5, en una realización alternativa de 2,7 a 4,3; un Mz/Mw de 2,5 a 3,5; y que tiene un CDBI (50) de 80 a 95; un grado de insaturación residual inferior a 0,22 por cada 1.000 átomos de carbono, preferentemente entre

0,06 y 0,22, en algunas realizaciones inferior a 20.

Además, cuando se moldea la resina en piezas o placas, tiene las siguientes propiedades:

- 5 una resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales no inferior a 330 horas cuando se mide en las condiciones ESCR A 100 100 % de CO-630 y B100 100 % de CO-630; un módulo secante de flexión al 1 % mayor de 1200, en algunas realizaciones de 1200 MPa a 1300 MPa; una energía media de rotura no inferior a 203,37 J (150 ft.lb); y una ductilidad superior al 80 %, medida mediante pruebas de rendimiento en impacto de la ARM a baja temperatura; y
- 10 un parámetro de estructura primaria (PSP2) inferior a 8, preferentemente de aproximadamente 2 a 7, lo más preferentemente de 2,5 a 5.

El cálculo del PSP2 como lo describen DesLauriers y Rohlfing en *Macromolecular Symposia* (2009), 282 (*Polyolefin Characterization--ICPC 2008*), páginas 136-1. El cálculo del PSP2 puede describirse generalmente como un proceso multietapa. La primera etapa implica la estimación de la densidad del homopolímero (o del polímero de bajo comonomero) de una muestra a partir de la distribución del peso molecular de la misma, como describe la ecuación 1. La primera etapa tiene en cuenta los efectos del peso molecular en la densidad de la muestra.

$$1 / \rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int 1 / \rho (dw / d \log M) d \log M \quad (\text{Ec. 1})$$

donde: $\rho = 1,0748 - (0,0241) \log M$.

Los valores de densidad a unos pesos moleculares inferiores a 720 g/mol son iguales a 1,006 g/cm³ de acuerdo con este método. En la segunda etapa, para tener en cuenta además las contribuciones añadidas a la supresión de la densidad por la presencia de ramificaciones de cadena corta para cada corte de peso molecular (MW), la diferencia entre la densidad aparente medida del copolímero y la densidad calculada del homopolímero se divide por el nivel global de ramificación de cadena corta (SCB) (medido por cromatografía de exclusión por tamaño-espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier o por RMN-C¹³), y se aplica posteriormente al nivel de SCB en cada corte de MW. La densidad aparente original observada del copolímero (hasta 0,852 g/cm³) se obtiene mediante la suma de los cortes de MW, como se ha descrito anteriormente. Los cálculos se han simplificado asumiendo que todos los niveles de SCB tendrán el mismo efecto en la supresión de la densidad. Sin embargo, debe entenderse que la eficacia de un nivel de SCB en particular para suprimir la densidad variará (es decir, la capacidad de la SCB para alterar la cristalinidad disminuye a medida que aumenta el nivel de SCB). Alternativamente, si no se conoce la densidad del copolímero, entonces los efectos de la SCB en la densidad de la muestra pueden estimarse en la segunda etapa utilizando la ecuación 2, como describen DesLauriers y Rohlfing en la Publicación de Solicitud de Patente nº 2007/0298508, concedida como la Patente de Estados Unidos 7.803.629, donde el cambio en la densidad $\Delta\rho$ se refiere al valor que se resta del valor dado en la ecuación 1 sobre una base de corte por corte molecular.

$$\Delta\rho = C_1(\text{SCB}/\text{PDI}^n)^{C_2} - C_3(\text{SCB}/\text{PDI}^n)^{C_4} \quad (\text{Ec. 2})$$

En la ecuación 2, $C_1 = 1,25\text{E-}02$, $C_2 = 0,5$, $C_3 = 7,51\text{E-}05$, $C_4 = 0,62$ y $n = 0,32$.

La tercera etapa en el cálculo del PSP2 consiste en calcular la cantidad de $2 l_c + l_a$, donde l_c es el grosor estimado de la lámina cristalina (en nm) y l_a es el grosor estimado (en nm) del material amorfo a un peso molecular en particular, determinado por las siguientes ecuaciones:

$$T_m(^{\circ}\text{C}) = (20587,5149640828) \rho^3 - (63826,2771547794) \rho^2 + (65965,7028912473) - 22585,2457979131 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$l_c(\text{nm}) = \frac{0,624 \text{ nm} T_m^0(K)}{T_m^0(K) - T_m(K)} \quad (\text{Ec. 4})$$

En la ecuación 3, los valores asignados de 20 °C y 142,5 °C se dan para unos valores de densidad de 0,852 g/cm³ y 1,01 g/cm³, respectivamente. La ecuación 4 es una forma de la bien aceptada ecuación de Gibbs Thompson. El espesor de la capa amorfa (l_a) se calcula mediante las ecuaciones 5a y 5b:

$$w_c = \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right) \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (\text{Ec. 5a})$$

$$l_a = \rho_c l_c (1 - w_c) / \rho_0 w_c \quad (\text{Ec. 5b})$$

donde:

- w_c = fracción de peso de cristalinidad
- ρ = densidad calculada del corte de MW
- ρ_c = densidad de la muestra 100 % cristalina (asignada 1,006 g/cm³)

ρ_a = densidad de la fase amorfa (0,852 g/cm³)

En la cuarta etapa se calcula la probabilidad de molécula ligante (P) para cada peso molecular y el respectivo valor de $2 l_c + l_a$ de acuerdo con las ecuaciones 6a y 6b:

5

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr} \quad (\text{Ec. 6a})$$

donde $b^2 = \frac{3}{2r^2}$ y $\bar{r}^2 = (Dnl^2)$.

10 Los símbolos anteriores tienen los siguientes significados:

P = Probabilidad de formación de la cadena ligante

L = Distancia crítica (nm) = $2 l_c + l_a$

D = Factor de extensión de la cadena en la fusión = 6,8 para el polietileno

15

n = Número de enlaces = $M_w/14$ para el polietileno

l = La longitud del enlace = 0,153 nm para el polietileno

$$P = \frac{1}{3} \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{4} \int_0^L r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\frac{\sqrt{\pi}}{4b^3}} \quad (\text{Ec. 6b})$$

$$= \frac{1}{3} - \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4b^3} \int_0^L r^2 \exp(-b^2 r^2) dr \right)$$

20

Por último, los valores del PSP2 se calculan a partir de las ecuaciones 6a y 6b tratando este valor esencialmente como un factor de ponderación (Pi) para cada corte de la MWD, donde Pi se multiplicó arbitrariamente x 100 y se definió posteriormente como PSP2i. Como en todos los cálculos mencionados anteriormente, este valor en cada corte se multiplica por la respectiva fracción en peso (wi) del perfil de MWD para obtener un valor del polímero a granel.

25

En las figuras 4 a 9 se muestran las gráficas de los valores $w_i \cdot \text{PSP2}_i$ calculados frente al log M para los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos, respectivamente, lo que también puede ser revelador cuando se intenta comprender y predecir las relaciones entre las propiedades de las estructuras. El área bajo la curva resultante $w_i \cdot \text{PSP2}_i$ frente al log M define el PSP2 para toda la muestra de polímero.

30

Como se ha indicado anteriormente, la resina se produce en un proceso que utiliza dos CSTR en serie seguidos de un reactor tubular (después del quemador). Como tal, la cromatografía de penetración en gel (GPC) de la resina puede desconvolucionarse matemáticamente en tres componentes.

35

El primer componente es un componente de alto peso molecular y menor densidad.

Este componente se fabrica en el primer CSTR a la temperatura más baja. Se estima que la densidad del componente es de 0,921 g/cc a 0,930 g/cc, en una realización alternativa de 0,921 g/cc a 0,925 g/cc. El componente está presente en una cantidad del 20 al 40, en una realización alternativa del 25 % al 40 % en peso del polímero total. El componente tiene un peso molecular medio en peso (Mw) calculado de 170.000 a 265.000; un peso molecular medio en número (Mn) calculado de 90.000 a 140.000; un peso molecular medio z (Mz) de 390.000 a 520.000. Este primer componente tiene un Mw/Mn calculado de aproximadamente 1,9 a 2,2, generalmente de 1,9 a 2,1. Este primer componente tiene un Mz/Mw calculado de 1,4 a 1,6, en una realización alternativa, de 1,5. El primer componente tiene una frecuencia de ramificación de cadena corta (es decir, seis cadenas de carbono) calculada de aproximadamente 1,8 por cada 1000 átomos de carbono.

45

El segundo componente es un componente de menor peso molecular y mayor densidad. Este componente se hace en el segundo CSTR a la temperatura más alta el segundo CSTR. Se estima que la densidad del componente es de 0,948 g/cc a 0,953 g/cc, en una realización alternativa de 0,949 g/cc a 0,952 g/cc, siempre que la diferencia de densidad entre el componente dos y el componente uno sea inferior a 0,030 g/cc. El componente está presente en una cantidad del 40 al 70, en una realización alternativa del 60 % al 80 % en peso del polímero total. El componente tiene un peso molecular medio en peso (Mw) calculado de 20.000 a 57.000; un peso molecular medio en número (Mn) calculado de 10.000 a 27.000; un peso molecular medio z (Mz) de 30.000 a 72.000. Este segundo componente tiene un Mw/Mn calculado de aproximadamente 1,7 a 2,2, generalmente de 1,9 a 2,1. Este segundo componente tiene un Mz/Mw calculado de 1,4 a 1,6, en una realización alternativa, de 1,5. El segundo componente tiene una frecuencia de ramificación de cadena corta (es decir, seis cadenas de carbono) calculada menor de 0,5 por cada 1000 átomos de carbono. La diferencia de densidad calculada entre el primer componente y el segundo es de 0,025 g/cc a 0,030 g/cc.

50

55

60

El tercer componente tiene un peso molecular y una densidad intermedios. Este componente se fabrica en el reactor tubular a alta temperatura. Se calcula que la densidad del componente es de 0,935 g/cc a 0,945 g/cc, en una realización alternativa de 0,938 g/cc a 0,942 g/cc. En esta realización, el tercer componente comprende el resto del polímero, normalmente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso de la composición, en algunas

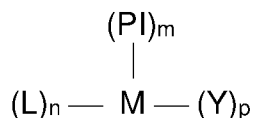
realizaciones del 3 % al 17 % en peso de la composición. El componente tiene un peso molecular medio en peso (Mw) calculado de 60.000 a 130.000; un peso molecular medio en número (Mn) calculado de 30.000 a 65.000; un peso molecular medio z (Mz) de 90.000 a 180.000. Este tercer componente tiene un Mw/Mn calculado de aproximadamente 1,9 a 2,1, generalmente de aproximadamente 2. Este tercer componente tiene un Mz/Mw calculado de 1,4 a 1,6, en una realización alternativa, de 1,5.

El polímero puede fabricarse mediante un proceso de polimerización en solución como se ha descrito anteriormente. En la polimerización en solución del etileno con uno o más comonómeros, normalmente C₃₋₈, preferentemente alfa olefinas C₄₋₈, preferentemente hexeno u octeno, lo más preferentemente octeno, los monómeros se disuelven normalmente en un disolvente de hidrocarburo inerte, normalmente un hidrocarburo C₅₋₁₂, que puede estar sin sustituir o sustituido con grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible en el mercado es "Isopar E" (disolvente alifático C₈₋₁₂, Exxon Chemical Co.).

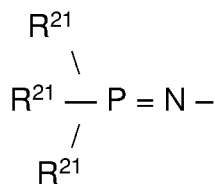
El catalizador y los activadores también se disuelven en el disolvente o se suspenden en un diluyente miscible con el disolvente en las condiciones de reacción.

El catalizador

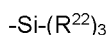
El catalizador es un compuesto de la fórmula



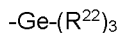
en donde M se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; PI es un ligando de fosfinimina de la fórmula:



en donde cada R²¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo, normalmente C₁₋₁₀, que están sin sustituir o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno; radicales alcoxi C₁₋₈; radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; radicales amido; radicales sililo de la fórmula:



en donde cada R²² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈ y radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; y un radical germanilo de la fórmula:



en donde R²² es como se ha definido anteriormente; L es un ligando monoaniónico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos de tipo ciclopentadienilo, Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en ligandos activables; m es 1 o 2; n es 0 o 1; p es un número entero y la suma de m + n + p es igual al estado de valencia de M.

Las fosfoniminas preferidas son aquellas en las que cada R²¹ es un radical hidrocarbilo, preferentemente un radical hidrocarbilo C₁₋₆, lo más preferentemente un radical hidrocarbilo C₁₋₄.

El término "ciclopentadienilo" se refiere a un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y que normalmente está unido al sitio activo del catalizador, generalmente un metal (M) del grupo 4 a través de enlaces η⁵. El ligando de ciclopentadienilo puede estar sin sustituir o hasta completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₁₀, en los que los radicales hidrocarbilo están sin sustituir o adicionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C₁₋₄; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; radicales sililo de la fórmula -Si(R)₃ en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋

8, radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y radicales germanilo de fórmula $Ge-(R)_3$ en donde R es como se ha definido anteriormente.

5 Preferentemente, el ligando tipo ciclopentadienilo se selecciona del grupo que consiste en un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo, radicales que están sin sustituir o hasta completamente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro; radicales alquilo C_{1-4} ; y un radical fenilo o bencilo que está sin sustituir o sustituido con uno o más átomos de flúor.

10 Los ligandos activables Y pueden seleccionarse del grupo que consiste en un átomo de halógeno, radicales alquilo C_{1-4} , radicales arilo C_{6-20} , radicales arilalquilo C_{7-12} , radicales fenoxi C_{6-10} , radicales amido que pueden estar sustituidos con hasta dos radicales alquilo C_{1-4} y radicales alcoxi C_{1-4} . Preferentemente, Y se selecciona del grupo que consiste en un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.

15 Los catalizadores de fosfinimina adecuados son complejos organometálicos del Grupo 4 que contienen un ligando de fosfinimina (como se ha descrito anteriormente) y un ligando de tipo ciclopentadienilo (L) y dos ligandos activables. Los catalizadores no tienen puentes.

Activadores

20 Los activadores del catalizador se seleccionan normalmente del grupo que consiste en aluminoxanos y activadores iónicos.

Alumoxanos

25 El alumoxano adecuado puede ser de la fórmula: $(R^4)_2AlO(R^4AlO)_mAl(R^4)_2$ en donde cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} , y m es de 0 a 50, preferentemente R^4 es un radical alquilo C_{1-4} , y m es de 5 a 30. El metilalumoxano (o "MAO") en el que cada R es metilo, es el alumoxano preferido. Los alumoxanos son bien conocidos como cocatalizadores, especialmente para los catalizadores de tipo metaloceno. Los alumoxanos también son artículos comerciales fácilmente disponibles. El uso de un cocatalizador de alumoxano requiere generalmente una relación molar entre el aluminio y el metal de transición del catalizador de 20:1 a 1000:1. Las relaciones preferidas son de 50:1 a 250:1.

35 El MAO disponible en el mercado contiene normalmente un alquilaluminio libre (por ejemplo, trimetilaluminio o "TMA") que puede reducir la actividad del catalizador y/o ampliar la distribución del peso molecular del polímero. Si se requiere un polímero con una distribución del peso molecular estrecha, se prefiere tratar dicho MAO disponible en el mercado con un aditivo que sea capaz de reaccionar con el TMA. Para este fin se prefieren alcoholes (siendo especialmente preferibles los fenoles impedidos).

Cocatalizadores de "activadores iónicos"

40 Los denominados "activadores iónicos" también son bien conocidos para los catalizadores de metaloceno. Véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. n.º 5.198.401 (Hlatky y Turner) y la Patente de EE.UU. n.º 5.132.380 (Stevens y Neithamer).

45 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los expertos en la materia piensan que los "activadores iónicos" provocan inicialmente la sustracción de uno o más de los ligandos activables, de manera que ionizan el catalizador en un catión, entonces proporciona un anión voluminoso, lábil, no coordinante que estabiliza el catalizador en una forma catiónica. El anión voluminoso y no coordinante permite que la polimerización de olefinas se lleve a cabo en el centro de catalizador catiónico, posiblemente debido a que el anión no coordinante es lo suficientemente lábil como para ser desplazado por el monómero que se coordina con el catalizador. Los activadores iónicos preferidos son los activadores iónicos que contienen boro descritos en (i) (iii), a continuación:

55 (i) compuestos de la fórmula $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, R^5 es un hidrocarbilo aromático (por ejemplo, catión trifenilmetilo) y cada R^7 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está sin sustituir o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula $-Si-(R^9)_3$; en donde cada R^9 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; y

60 (ii) compuestos de la fórmula $[(R^8)tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que está sin sustituir o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} , o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno, puede formar un radical anilino y R^7 es como se ha definido anteriormente; y

65 compuestos de la fórmula $B(R^7)_3$ en donde R^7 es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores, preferentemente R^7 es un radical pentafluorofenilo y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es

un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical alquilo C_{1-4} o R^8 , tomado junto con el átomo de nitrógeno, forma un radical anilinio que está sustituido con dos radicales alquilo C_{1-4} .

5 El "activador iónico" puede sustraer uno o más ligandos activables para ionizar el centro del catalizador en un catión, pero sin unirlo covalentemente con el catalizador, y proporcionar una distancia suficiente entre el catalizador y el activador ionizante para permitir que una olefina polimerizable entre en el sitio activo resultante.

10 Algunos ejemplos de activadores iónicos incluyen: tetra(fenil)boro de trietilamonio; tetra(fenil)boro de tripropilamonio; tetra(fenil)boro de tri(n-butil)amonio; tetra(p-tolil)boro de trimetilamonio; tetra(o-tolil)boro de trimetilamonio; tetra(pentafluorofenil)boro de tributilamonio; tetra(o,p-dimetilfenil)boro de tripropilamonio; tetra(m,m-dimetilfenil)boro de tributilamonio; tetra(p-trifluorometilfenil)boro de tributilamonio; tetra(pentafluorofenil)boro de tributilamonio; tetra(o-tolil)boro de tri(n-butil)amonio; tetra(fenil)boro de N,N-dimetilanilinio; tetra(fenil)boro de N,N-dietilanilinio; tetra(fenil)n-butylbora de N,N-dietilanilinio, tetra(fenil)bora de N,N-2,4,6-pentametilanilinio; tetra(pentafluorofenil)bora de di-(isopropil)amonio; tetra(fenil)bora de dicitlohexilamonio, tetra(fenil)bora de trifenilfosfonio; tetra(fenil)bora de tri(metilfenil)fosfonio; tetra(fenil)bora de tri(dimetilfenil)fosfonio; tetraquispentafluorofenil borato de tropilio; tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio; tetraquispentafluorofenil borato de bencen(diazonio); feniltrispentafluorofenil borato de tropilio; feniltrispentafluorofenil borato de trifenilmetilio; feniltrispentafluorofenil borato de bencen(diazonio); tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio; tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio; tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de bencen(diazonio); tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio; tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de bencen(diazonio); tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio; tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio; tetraquis(1,2,2-trifluorofenil)borato de bencen(diazonio); tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio; tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio; y tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de bencen(diazonio).

25 Algunos activadores iónicos fácilmente disponibles en el mercado incluyen: tetraquispentafluorofenil borato de N,N-dimetilanilinio; tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio; y trispentafluorofenil borano.

30 El activador iónico puede utilizarse aproximadamente en equivalentes molares de boro con respecto al metal del grupo IV del catalizador. Las relaciones molares adecuadas entre el metal del grupo IV del catalizador y el boro pueden variar de 1:1 a 3:1, preferentemente de 1:1 a 1:2.

35 En algunos casos, el activador iónico puede utilizarse en combinación con un activador alquilante (que también puede servir como depurador). El activador alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^3)_pMgX_{2-p}$, en donde X es un haluro y cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} , y p es 1 o 2; R^3Li , en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, $(R^3)_qZnX_{2-q}$, en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, X es halógeno y q es 1 o 2; $(R^3)_sAlX_{3-s}$, en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, X es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores, R^3 es un radical alquilo C_{1-4} y X es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutil magnesio $((Bu)_2Mg)$ y butil etil magnesio $(BuEtMg)$ o $(BuMgEt)$.

40 Si el catalizador de fosfinimina se activa con una combinación de activadores iónicos (por ejemplo, compuestos de boro) y agente alquilante, la relación molar entre el metal del grupo IV del catalizador:metaloides (boro) del activador iónico:metal del agente alquilante puede variar de 1:1:1 a 1:3:10, preferentemente de 1:1,3:5 a 1:1,5:3.

45 La solución polimérica resultante se despoja de los monómeros residuales y se granula. Generalmente, durante el proceso de granulación se añaden al polímero aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizantes al calor y a la luz y auxiliares del proceso.

50 El polímero resultante puede ser combinado con aditivos convencionales que incluyen los siguientes tipos:

Difosfito

55 Como se utiliza en el presente documento, el término difosfito se refiere a un estabilizante de fosfito que contiene al menos dos átomos de fósforo por molécula de fosfito.

60 A continuación se presentan algunos ejemplos no limitativos de difosfitos y difosfonitos adecuados: difosfito de diestearil pentaeritritol, difosfito de diisodecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4 di-*terc*-butilfenil) pentaeritritol [vendido bajo la marca registrada ULTRANOX® 626, por Chemtura Corporation]; difosfito de bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenil)pentaeritritol; difosfito de bisisodeciloxi-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-*terc*-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-*terc*butilfenil)pentaeritritol y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol [vendidos bajo las marcas registradas DOVERPHOS® S9228-T y DOVERPHOS S9228-CT por Dover Chemicals Corporation]. El difosfito se utiliza en unas cantidades desde 200 ppm a 2000 ppm, más preferentemente de 300 a 1500 ppm, y lo más preferentemente de 400 a 1000 ppm.

65 Otros aditivos

Las composiciones de esta invención pueden incluir opcionalmente otros aditivos que se utilizan convencionalmente con polietileno. A continuación, una lista no limitativa.

Neutralizadores de ácidos

5 Muchas poliolefinas disponibles en el mercado contienen residuos de cloruro. Estos residuos de cloruro pueden generar ácido clorhídrico, particularmente durante las operaciones de procesamiento en fundido. Por consiguiente, convencionalmente se incluye un "neutralizador de ácidos" en un paquete de estabilización de poliolefinas, y preferentemente está incluido en el proceso de esta invención.

10 Estos neutralizadores de ácidos pueden dividirse en "Inorgánicos", tales como óxido de cinc, hidrotalcitas sintéticas y carbonatos de Li, Na, Ca o Al (hidroxi); y "Orgánicos", tales como sales de ácidos grasos o sus derivados, incluyendo estearato de calcio, estearato de cinc, lactato de calcio y estearoil lactilato de calcio. Cuando se emplean, estos neutralizadores de ácidos convencionales se utilizan en las cantidades convencionales. Se prefiere utilizar una hidrotalcita sintética (en una cantidad desde 100 a 1000 ppm), estearato de cinc (en una cantidad desde 200 a 15 700 ppm) o estearoil lactato de calcio (en una cantidad desde 200 a 700 ppm). La combinación de una hidrotalcita con un neutralizador de ácido "orgánico" es muy preferida.

HALS

20 Antioxidantes fenólicos

Monofenoles alquilados

25 Por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol; 2-*terc*-butil-4,6-metilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-(α -metilciclohexil)-4,6 dimetilfenol; 2,6-di-octadecil-4-metilfenol; 2,4,6,-triciclohexifenol; y 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol.

Hidroquinonas alquiladas

30 Por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona; 2,5-di-*terc*-amil-hidroquinona; y 2,6difenil-4-octadeciloxifenol.

Éteres de tiodifenilo hidoxilados

35 Por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol); 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol); 4,4'-tio-bis-(6-*terc*butil-3-metilfenol); y 4,4'-tio-bis-(6-*terc*-butil-2-metilfenol).

Bisfenoles de alquilideno

40 Por ejemplo, 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonil-fenol); 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-*terc*-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis-(6-*terc*-butil-4-isobutilfenol); 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol); 4,4'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-2-metilfenol); 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenol)butano-2,6-di-(3-*terc*-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol; 1,1,3-tris-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-dodecilmercaptobutano; etilenglicol-bis-(3,3,-bis-(3'-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilpenil)-diciclopentadieno; tereftalato de di-(2-(3'-*terc*butil-2'-hidroxi-5'metilbencil)-6-*terc*-butil-4-metilfenilo); y otros fenólicos tales como ésteres de monoacrilato de bisfenoles, 50 tal como éster de monoacrilato de etilidien bis-2,4-di-t-butilfenol.

Hidroxilaminas y óxidos de amina

55 Por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina; N,N-dietilhidroxilamina; N,N-dioctilhidroxilamina; N,N-dilaurilhidroxilamina; N,N-ditradecilhidroxilamina; N,N-dihexadecilhidroxilamina; N,N-dioctadecilhidroxilamina; N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina; N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina; y N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada. También pueden emplearse óxidos de amina análogos (como se divulga en el documento USP 5.844.029, Prachu *et al.*).

60 Hay que tener cuidado al añadir cargas al polietileno, ya que éstas pueden provocar la combadura de la pieza moldeada.

65 El polietileno se muele normalmente hasta un polvo fino que tiene normalmente un tamaño de aproximadamente 500 a 1000 micrómetros. El polvo puede utilizarse tal cual o pueden añadirse al polietileno termo y fotoestabilizantes y pigmentos adicionales.

El polvo se carga en un molde, normalmente también con un auxiliar de liberación. El molde se rota en torno a dos ejes de rotación para hacer que las partículas fluyan por toda la superficie interior del molde. Las partículas se calientan hasta una temperatura de sinterización y se funden entre sí y forman una superficie continua. A continuación, el molde se enfría y se abre y se extrae la pieza formada.

5 A continuación se ilustrará la presente invención mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 Métodos de prueba

Se determinaron los Mn, Mw y Mz (g/mol) mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) a alta temperatura con detección del índice de refracción diferencial usando una calibración universal (por ejemplo, ASTM-D646-99). La distribución del peso molecular (MWD) es la relación entre el peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular medio en número (Mn).

Se utilizó una GPC-FTIR para determinar el contenido de comonomero en función del peso molecular. Tras la separación del polímero por GPC, una FTIR en línea mide la concentración del polímero y de los grupos metilo terminales. Los grupos metilo terminales se utilizan en los cálculos de la frecuencia de ramificación. La calibración convencional permite calcular una distribución del peso molecular.

Se realizaron desconvoluciones matemáticas para determinar la cantidad relativa de polímero, el peso molecular y contenido de comonomeros del componente fabricado en cada reactor, suponiendo que cada componente polimérico sigue una función de distribución del peso molecular de Flory y tiene una distribución homogénea de comonomeros en la totalidad del intervalo de peso molecular. La distribución uniforme de comonomeros de cada componente de la resina, que es el resultado del uso de un catalizador de sitio único, permitió estimar el contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB), en ramas por cada 1000 átomos de carbono para el primer y segundo polímero de etileno, tomando como base las cantidades relativas desconvolucionadas de los componentes del primer y segundo polímero de etileno en la composición de polietileno, y sus parámetros de peso molecular de resina estimados a partir del procedimiento anterior.

La frecuencia de ramificaciones de cadena corta (SCB por 1000 átomos de carbono) de las muestras de copolímero se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) según la norma ASTM D6645-01. Para la medición se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR. También se utilizó la FTIR para determinar los niveles de insaturaciones internas, de cadena lateral y terminales.

El contenido de comonomeros también se puede medir mediante técnicas de RMN-¹³C, como se analizó en Randall Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pág. 285; la Patente de EE. UU. N.º 5.292.845 y el documento WO 2005/121239.

La densidad de la composición de polietileno (g/cm³) se midió de acuerdo con la norma ASTM D792.

Los índices de fusión I2 e I21 de la composición de polietileno se midieron de acuerdo con la norma ASTM D1238.

45 La densidad y el índice de fusión del primer y segundo polímero de etileno que comprenden la composición de polietileno se determinaron a partir de modelos de composición. Se utilizaron las siguientes ecuaciones para calcular la densidad y el índice de fusión I2 (referencia: documento US 8.022.143 B2, de Wang, cedido a NOVA Chemicals y publicado el 20 de septiembre de 2011):

$$50 \quad \text{Densidad} = 0,979863 - 5,95808 \times 10^{-3} \left(\frac{SCB}{1000C} \right)^{0,65} - 3,8133 \times 10^{-4} [\log_{10}(M_n)]^3 - 5,77986 \times 10^{-6} (M_w/M_n)^3 + 5,57395 \times 10^{-3} (M_w/M_n)^{0,25}$$

\log_{10} (Índice de fusión I2)

$$55 \quad = 22,326528 + 3,467 \times 10^{-3} [\log_{10}(M_n)]^3 - 4,322582 [\log_{10}(M_w)] - 1,80061 \times 10^{-1} [\log_{10}(M_z)]^2 + 2,6478 \times 10^{-2} [\log_{10}(M_z)]^3$$

donde Mn, Mw, Mz y SCB/1000C son los valores desconvolucionados de los componentes individuales del polímero de etileno, obtenidos a partir de los resultados de la desconvolución descritos anteriormente.

60 Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se ensayaron de acuerdo con los siguientes métodos de las normas ASTM: resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales (ESCR) de la tira doblada, norma ASTM D1693; Propiedades de flexión, norma ASTM D 790; Propiedades de tracción, norma ASTM D 638.

65 Las piezas rotomoldeadas se prepararon en una máquina de moldeo rotacional vendida bajo el nombre comercial

ROTOSPEED® RS3-160 por Ferry Industries Inc. La máquina tiene dos brazos que rotan alrededor de un eje central dentro de un horno cerrado. Los brazos están provistos de placas que rotan en un eje aproximadamente perpendicular al eje de rotación del brazo. Cada brazo está equipado con seis moldes de aluminio fundido que producen cubos de plástico con un tamaño de 12,5 pulgadas (31,8 cm) x 12,5 pulgadas x 12,5 pulgadas. La rotación del brazo se ajustó a aproximadamente 8 revoluciones por minuto (rpm) y la rotación de la placa se ajustó a aproximadamente 2 rpm. Estos moldes producen piezas con un grosor nominal de se ajustó a aproximadamente 0,25 pulgadas (0,64 cm) cuando se llenan inicialmente con una carga estándar de aproximadamente 3,7 kg de resina de polietileno en polvo (tamaño de malla de 35 US). La temperatura dentro del horno cerrado se mantuvo a una temperatura de 560 °C. Los moldes y su contenido se calentaron durante un periodo de tiempo determinado. Posteriormente, los moldes se enfriaron en un entorno controlado antes de extraer las piezas. Se recogieron muestras de las piezas moldeadas para las mediciones la densidad (densidad tal cual) y para la determinación de la clasificación del color y del índice de blancura (color tal cual). La prueba de impacto de la ARM se realizó de acuerdo con la norma ASTM D5628 a una temperatura de prueba de -40 °C.

15 Resina

Se prepararon composiciones de polietileno bimodal y trimodal en una planta piloto de reactor triple. En este proceso de reactor triple, el contenido del primer reactor fluye hacia el segundo reactor, mezclándose bien ambos. El proceso funciona con corrientes de alimentación continuas. El catalizador (dicloruro de ciclopentadienil Ti tri *terc.* butil fosfimina) con catalizador fue suministrado a ambos reactores. La velocidad de producción global era de aproximadamente 90 kg/h.

Las composiciones poliméricas preparadas en la planta piloto se estabilizaron con un paquete de aditivos convencional antes de llevar a cabo las pruebas de placa y los ensayos de rotomoldeo.

Las condiciones de polimerización se proporcionan en la tabla 1. Los composiciones de polietileno resultantes se describen en la tabla 2. Las propiedades de las resinas resultantes se comparan con las de dos resinas de rotomoldeo disponibles en el mercado, que se denominan ejemplo comparativo 1 y 2, respectivamente. Las propiedades del primer polímero de etileno y del segundo polímero de etileno se estimaron a partir de estudios de desconvolución realizados con los resultados obtenidos de la GPC y la GPC-FTIR. Los resultados se exponen en la tabla 3. Las propiedades de las placas prensadas, así como las de las piezas rotomoldeadas, hechas a partir de las composiciones de polietileno, se proporcionan en la tabla 4.

30 **TABLA 1**

	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de referencia	Ejemplo comparativo 3
Reparto del etileno entre el primer reactor (R1), el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3)	0,31/0,49/0,20	0,35/0,45/0,20	0,35/0,65/0	0,35/0,65/0
Reparto del octeno entre el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3)	1/0/0	1/0/0	1/0/0	1/0/0
Relación entre el octeno y el etileno en el nuevo suministro	0,023	0,025	0,021	0,028
Hidrógeno en el reactor 1 (ppm)	0,5	0,6	0,8	1,2
Hidrógeno en el reactor 2 (ppm)	8,0	11,6	4,5	6,0
Hidrógeno en el reactor 3 (ppm)	0,5	0,6		
Temperatura del reactor 1 (°C)	143	150	143	144
Temperatura del reactor 2 (°C)	170	170	208	211
Temperatura del reactor 3 (°C)	184	188		
Suministro de catalizador en el reactor 1 (ppm)	0,11	0,09	0,10	0,10
Suministro de catalizador en el reactor 2 (ppm)	0,08	0,13	0,22	0,38
Suministro de catalizador en el reactor 3 (ppm)	0,00	0,00		

35

TABLA 2

	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de referencia	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Densidad (g/cm ³)	0,9500	0,9507	0,9480	0,9537	0,9449	0,9488
Índice de fusión I ₂ (g/10 min)	1,1	1,1	1,2	1,6	1,7	2,0
Índice de fusión I ₂₁ (g/10 min)	4,9	5,2	5,3	7	7,5	8,7
	9,3		10,1		15,2	
	40,0	49,1	38,9	79,0	65,8	64,6
Relación del índice de fluidez (I ₂₁ /I ₂)	36,4	44,6	32,4	49,4	39,9	32,1
Frec. de ramificaciones/1000C	1,0	1,3	1,2	1,9	2,7	1,9
ID del comonomero	octeno	octeno	octeno	octeno	octeno	octeno
Contenido de comonomero (% en peso)	0,8	1,0	0,9	1,5	2,1	1,5
Insat. internas/1000C	0,03	0,03	0,11	0,06	0,12	0,14
Insat. totales/1000C	0,08	0,07	0,19	0,15	0,20	0,25
M _n	32.000	26.000	35.000	16.700	28.500	27.000
M _w	111.000	105.000	102.000	89.000	89.500	86.000
M _z	323.000	303.000	264.000	257.000	250.000	221.500
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	3,5	4,0	2,9	5,3	3,1	3,2
Índice (M _z /M _w)	2,9	2,9	2,6	2,9	2,8	2,6
CDBI-50:	91,5	85,1	92,6	60,6	88,2	87,6
PSP2 (tomando como base el contenido de ramificaciones)	4,5	4,6	4,5	5,0	6,2	4,1
PSP2 (tomando como base el contenido de ramificaciones)	3,6	3,1	2,8	3,2		

TABLA 3

	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de referencia	Ejemplo comparativo 3
PRIMER POLÍMERO DE ETILENO (estudios de desconvolución)				
M _n	118.000	101.600	111.200	83.500
M _w	236.000	203.200	222.400	167.000
Fracción en peso (%)	28 %	37 %	29 %	33 %
M _z	472.000	406.400	444.800	334.000
Frec. de ramificaciones/1000C (SCB1)	1,7	1,7	2,0	2,3
Densidad estimada (g/cm ³) (d1)	0,922	0,924	0,922	0,924
SEGUNDO POLÍMERO DE ETILENO (estudios de desconvolución)				
M _n	17.000	13.800	23.700	19.700
M _w	34.000	27.600	47.400	39.400
Fracción en peso (%)	56 %	58 %	71 %	67 %
M _z	51.000	41.400	71.100	59.100
Frec. de ramificaciones/1000C (SCB2)	0	0	0	0
Densidad estimada (g/cm ³) (d2)	0,951	0,953	0,948	0,950
d2 - d1 estimado (g/cm³)	0,029	0,029	0,026	0,025

ES 2 980 049 T3

TERCER POLÍMERO DE ETILENO (estudios de desconvolución)				
M _n	54.000	41.000		
M _w	108.000	82.000		
Fracción en peso (%)	16 %	5 %	0	0
M _z	162.000	123.000		
Frec. de ramificaciones/1000C (SCB2)	0	0		
Densidad estimada (g/cm ³) (d3)	0,939	0,942		

TABLA 4

	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de referencia	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
PROPIEDADES DE FLEXIÓN (placas)						
Modulo secante de flexión 1 % (MPa)	1233	1292	1202	1336	1005	1057
Desv. del módulo secante de flexión al 1 % (MPa)	33	39	24	28	20	25
ESCR (Placas)						
Cond. de ESCR A al 100 % (horas) 100 % de CO-630	331	229	120	-	>1000	80
Cond. de ESCR B al 100 % (horas) 100 % de CO-630	357	217	112	21	>1000	141
Rendimiento en impacto de la ARM a baja temperatura (-40 °C) C)						
Energía media de fallo (pie-libra) en condiciones óptimas	150	170	185	0	188	185
Ductilidad (%) en condiciones óptimas	90	100	92	0	100	100
Tal cual, densidad (g/cm ³) en condiciones óptimas	0,9496	0,9539	0,952	0,955	0,9464	0,9488
Aspecto	Superficies planas	Superficies planas	Superficies planas	Combadura	Superficies planas	Superficies planas

Aplicabilidad industrial

5

Se proporciona una resina de mayor densidad adecuada para aplicaciones de rotomoldeo que tiene una rigidez mejorada y una baja combadura.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de polietileno, que comprende del 0,6 % al 1 % en peso de 1-octeno y el resto de etileno, que tiene una densidad de 0,948 g/cc a 0,953 g/cc, un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 2,16 kg a una temperatura de 190 °C (I_2) de 1,0 g/10 minutos a 1,5 g/10 minutos; un índice de fusión determinado de acuerdo con la norma ASTM1238 bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura de 190 °C (I_{21}) de 32 g/10 minutos a 55 g/10 minutos; un peso molecular medio en peso (M_w), determinado por cromatografía de penetración en gel de 90.000 a 130.000; un peso molecular medio en peso (M_n), determinado por cromatografía de penetración en gel (GPC) de 20.000 a 40.000; un peso molecular medio z (M_z) de 240.000 a 360.000; un M_z/M_w de 2,9 a 4; un M_z/M_w de 2,9 a 3,2; y que tiene un CDBI (50) de 80 a 95, la distribución de peso molecular determinada por GPC de dicho polímero se desconvoluciona en tres componentes que comprenden:
- del 20 % al 40 % en peso de un primer componente, que tiene un peso molecular medio en peso (M_w), calculado de 170.000 a 265.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 90.000 a 140.000; un peso molecular medio z de 390.000 a 520.000 y una densidad estimada de 0,921 g/cc a 0,930 g/cc;
- del 40 % al 70 % en peso de un segundo componente, que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) calculado de 20.000 a 57.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 10.000 a 27.000; un peso molecular medio z de 30.000 a 72.000 y una densidad estimada de 0,948 g/cc a 0,953 g/cc, siempre que la diferencia de densidad entre el componente dos y el componente uno sea inferior a 0,030 g/cc; y
- del 3 al 20 % en peso de un tercer componente que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) calculado de 60.000 a 130.000; un peso molecular medio en número (M_n) calculado de 30.000 a 65.000; un peso molecular medio z de 90.000 a 180.000 y una densidad estimada de 0,935 g/cc a 0,945 g/cc;
2. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un módulo secante de flexión al 1 % de 1200 MPa a 1300 MPa, medido según la norma ASTM D790.
3. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 2, que tiene una energía media de rotura no superior a 203,37 J (150 ft.lb) y una ductilidad no inferior al 80 %, medida mediante la prueba de rendimiento en impacto de la ARM a baja temperatura, medido según la norma ASTM D5628.
4. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 3, que tiene una resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales no inferior a 200 horas cuando se mide en las condiciones ESCR A 100 100 % de CO-630 y B100 100 % de CO-630.
5. El polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer componente está presente en una cantidad del 25 % al 40 % en peso de la composición polimérica total.
6. El polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo componente está presente en una cantidad del 45 al 65 % en peso de la composición polimérica total.
7. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la densidad estimada del primer componente es desde 0,921 g/cc a 0,925 g/cc.
8. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer componente tiene un M_w/M_n calculado desde 1,9 a 2,2.
9. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer componente tiene un M_z/M_w calculado desde 1,4 a 1,6.
10. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la densidad estimada del segundo componente es desde 0,949 g/cc a 0,952 g/cc.
11. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo componente tiene un M_w/M_n calculado desde 1,7 a 2,2.
12. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo componente tiene un M_z/M_w calculado desde 1,4 a 1,6.
13. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tercer componente tiene un M_z/M_w calculado de 1,9 a 2,1.
14. La resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tercer componente tiene un M_z/M_w calculado de 1,4 a 1,6.
15. Una pieza rotomoldeada, que comprende una resina de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

FIGURA 1

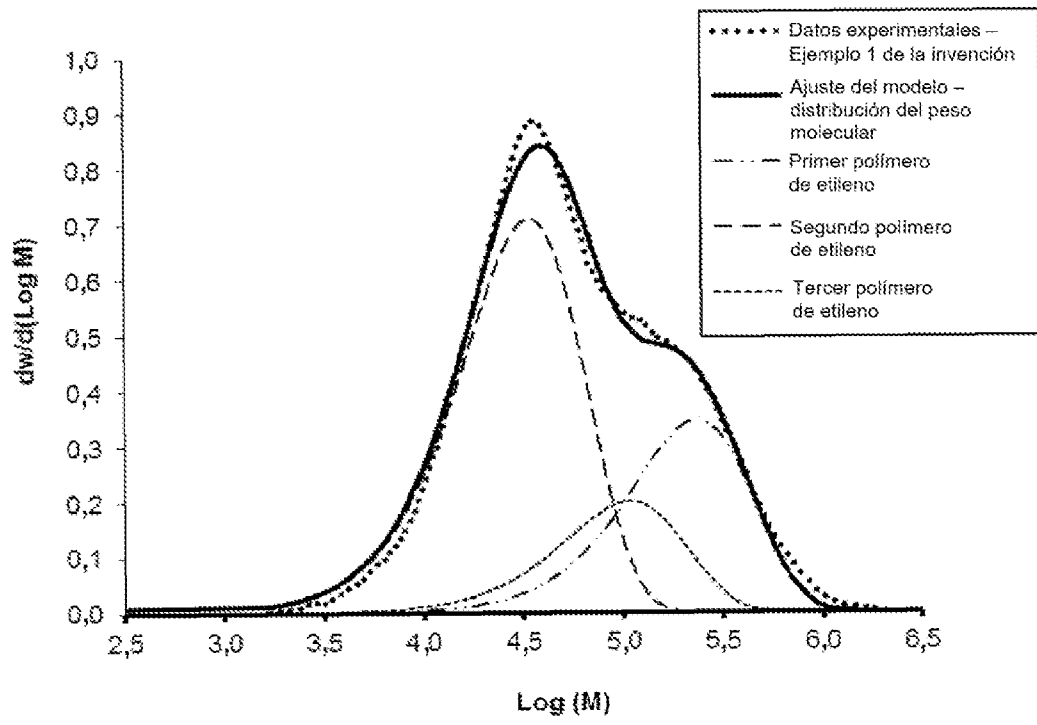


FIGURA 2

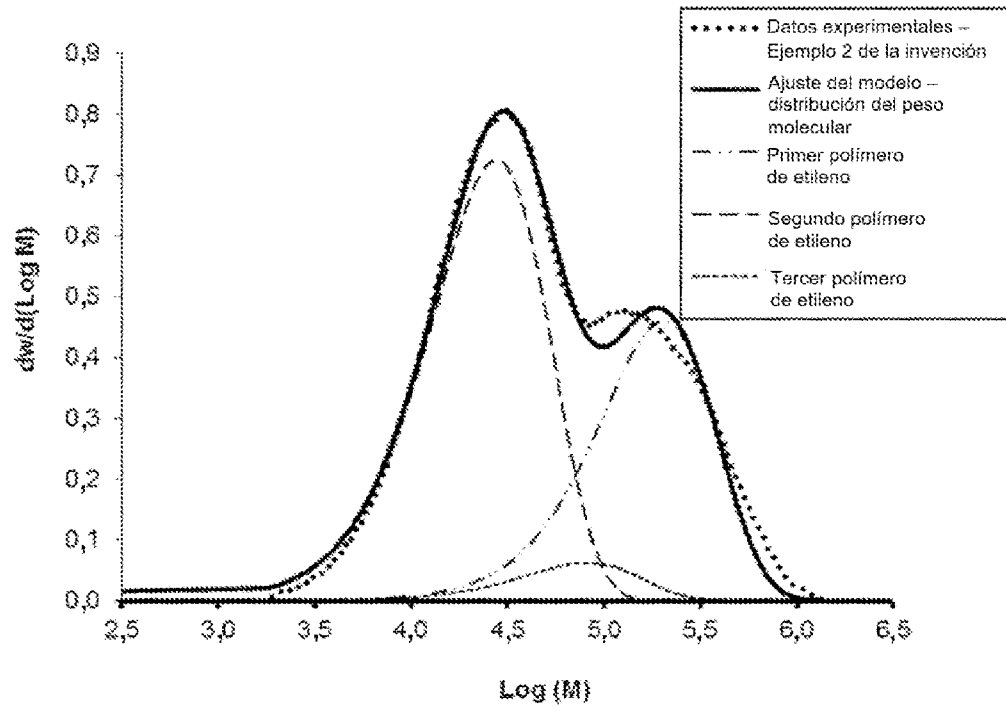


FIGURA 3

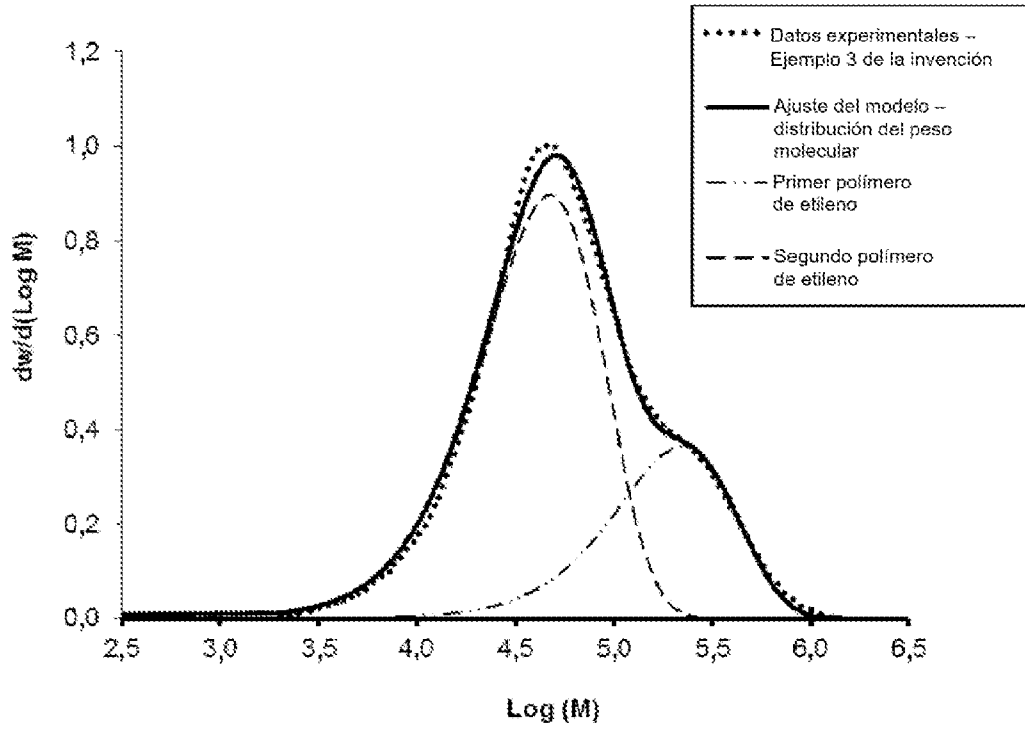


FIGURA 4

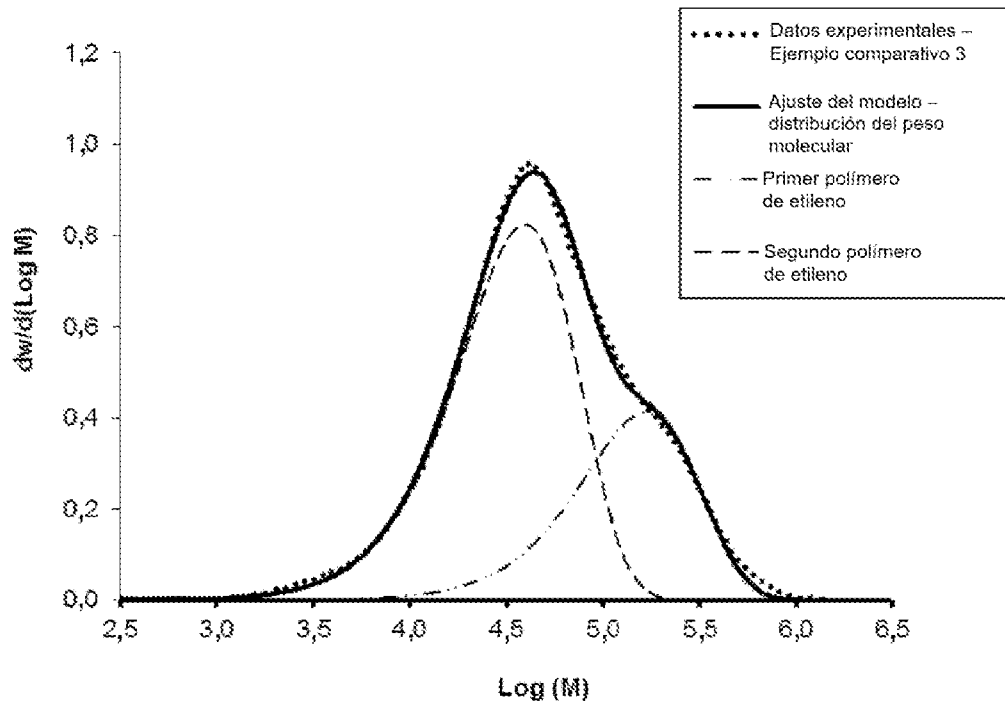


FIGURA 5

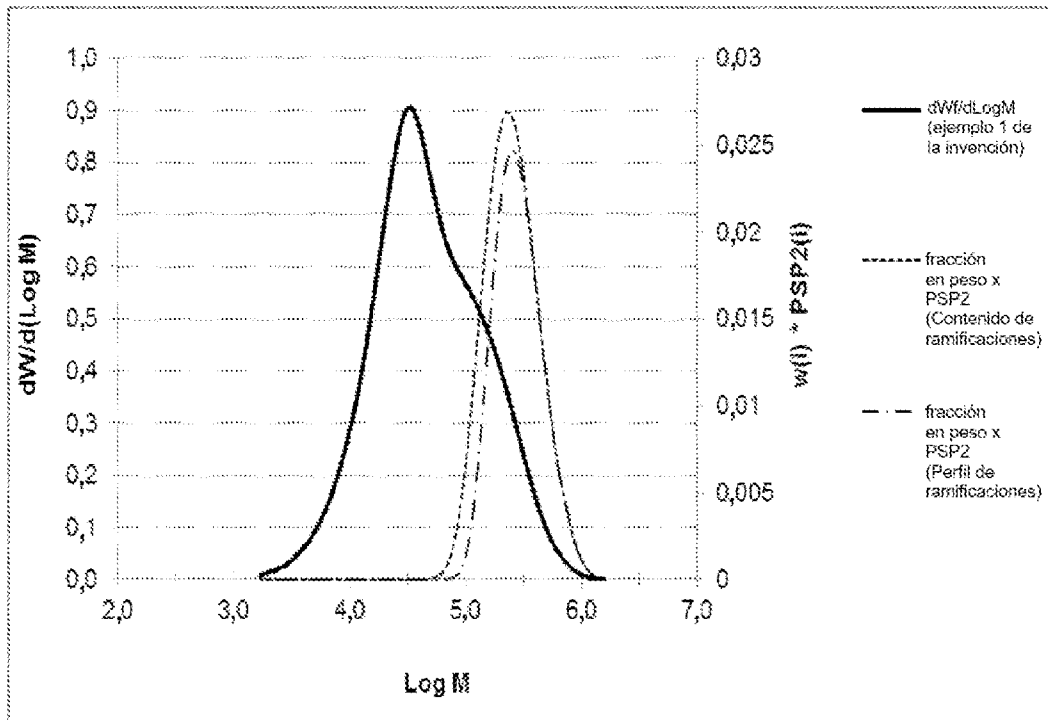


FIGURA 6

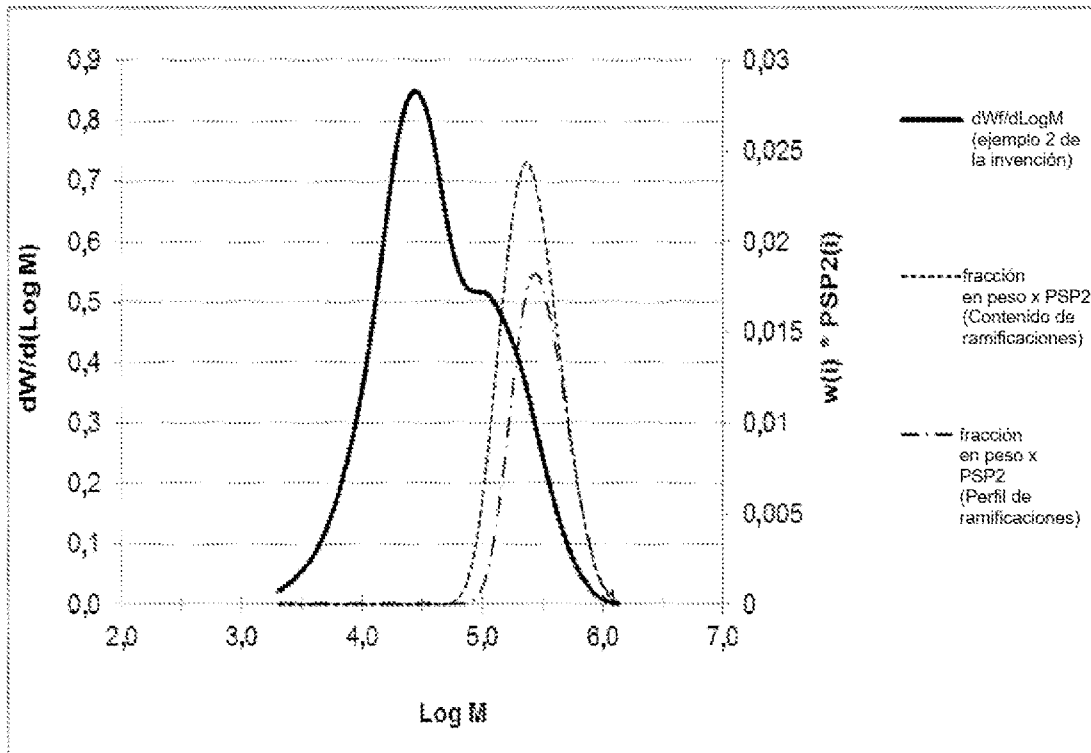


FIGURA 7

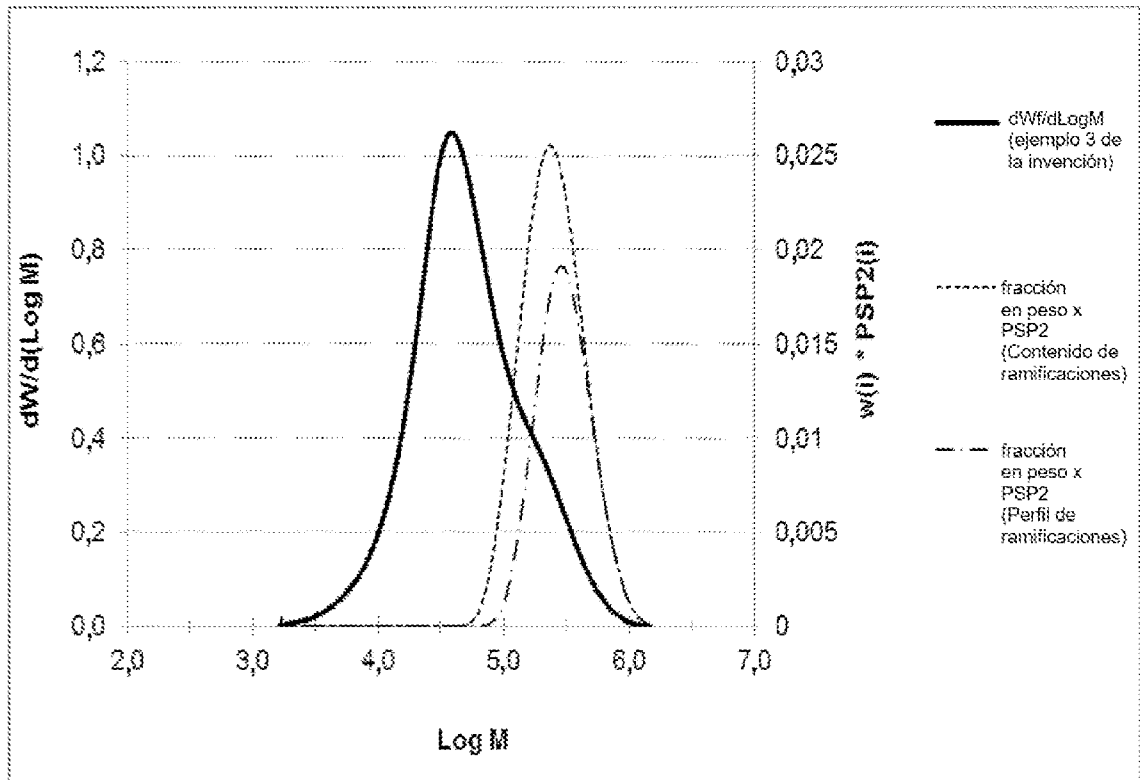


FIGURA 8

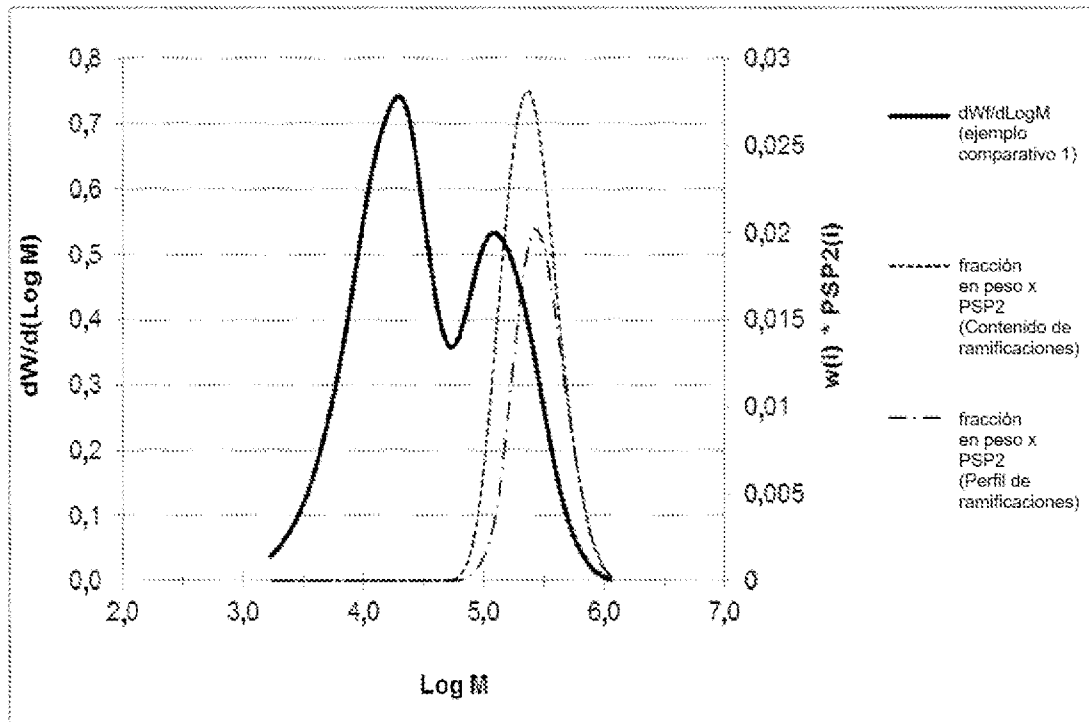


FIGURA 9

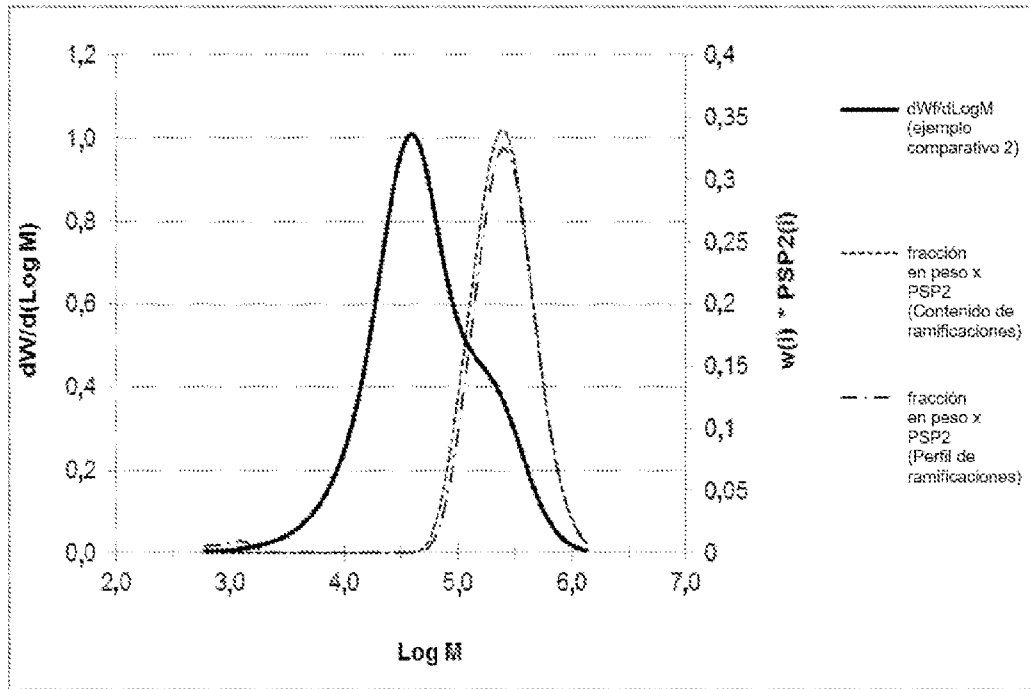


FIGURA 10

