

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 025 971**

(51) Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2015.01)
B29C 41/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2021 PCT/US2021/016809**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2022 WO22005532**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2021 E 21709252 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025 EP 4172250**

(54) Título: **Composiciones de polietileno**

(30) Prioridad:

30.06.2020 US 202063046396 P

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

10.06.2025

(73) Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.00%)
2211 H.H. Dow Way
Midland, MI 48674, US**

(72) Inventor/es:

**LUGO, ELVA L.;
BISWAS, SANJIB;
COOPER, RUSSELL;
PATEL, RAJEN;
MARTIN, PETER S. y
WHITED, STEPHANIE M.**

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 025 971 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

Composiciones de polietileno

5 **Referencia cruzada a solicitud relacionada**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional US-63/046,396 presentada el 30 de junio de 2020.

10 **Campo técnico**

Las realizaciones descritas en la presente memoria generalmente se refieren a polímeros y, más específicamente, a composiciones de polietileno.

15 **Antecedentes**

El uso de composiciones de poliolefina en la formación de artículos moldeados es generalmente conocido. Puede emplearse cualquier método convencional para producir tales composiciones de poliolefina. Se han empleado diversas técnicas de polimerización que usan diferentes sistemas de catalizadores para producir tales composiciones de poliolefina adecuadas para la formación de artículos.

20 La patente US-2016/229964 A1 se refiere a artículos rotomoldeados. La patente US-2016/108185 A1 se refiere a artículos rotomoldeados.

25 **Resumen**

Sin embargo, a pesar de los esfuerzos de investigación para desarrollar composiciones adecuadas para la formación de artículos, aún se necesitan composiciones que tengan un equilibrio entre las propiedades de rigidez y rendimiento que cumplan con los requisitos de los clientes y de la industria. Además, los investigadores buscan continuamente soluciones que permitan reducir los costes de material, tal como, por la reducción del espesor (es decir, utilizando espesores de pared más delgados), o reduciendo o eliminando materiales relativamente caros. Por ejemplo, la reducción del espesor se puede lograr usando resinas poliméricas con densidades superiores, pero el aumento de la densidad usualmente resulta en una disminución de la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Por lo tanto, se necesitan composiciones que tengan un equilibrio entre las propiedades de rigidez y rendimiento que cumplan con los requisitos de los clientes y de la industria.

35 Las realizaciones de la presente exposición se refieren a composiciones de polietileno que pueden presentar una rigidez deseable sin inhibir las propiedades de rendimiento, tales como la ESCR. Como tales, las realizaciones de la presente exposición pueden proporcionar una composición de polietileno que, cuando se utiliza en la producción de artículos poliméricos, puede permitir reducir los costes de material como resultado de dicho equilibrio entre las propiedades de rigidez y ESCR.

40 Según una o más realizaciones, se proporciona una composición de polietileno como se define en la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas a la presente memoria.

45 En la presente memoria, se describe una composición de polietileno que puede incluir una primera fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C en un perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de la composición de comonomeros (iCCD) mejorado, comprendiendo la primera fracción de polietileno un primer pico, y en donde la primera fracción de polietileno tiene un peso molecular de la primera fracción ($M_w(iCCD, 70\text{ }^{\circ}\text{C}-97\text{ }^{\circ}\text{C})$); y una segunda fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 97 °C a 110 °C en el perfil de elución, comprendiendo la segunda fracción de polietileno un segundo pico. La composición de polietileno puede tener un peso molecular total ($M_w(iCCD)$), una densidad de 0,935 g/cm³ a 0,955 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) de 1,0 g/10 minutes a 10,0 g/10 minutos. La relación entre el peso molecular total ($M_w(iCCD)$) y el peso molecular de la primera fracción ($M_w(iCCD, 70\text{ }^{\circ}\text{C}-97\text{ }^{\circ}\text{C})$) puede ser inferior a 0,9.

55 Según una o más realizaciones, se proporciona un artículo. El artículo puede ser un artículo rotomoldeado o moldeado por inyección. El artículo puede incluir la composición de polietileno anterior.

Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la siguiente descripción detallada junto con los dibujos adjuntos.

60 **Breve descripción de los dibujos**

La siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente exposición puede entenderse mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura similar se indica con números de referencia similares y en los que:

65 la Figura 1 representa gráficamente el perfil de elución de la composición de polietileno 1, según una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

5 Ahora se describirán realizaciones específicas de la presente solicitud. Estas realizaciones se proporcionan de modo que esta exposición sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la materia objeto reivindicada a los expertos en la técnica.

10 El término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea de un mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por lo tanto el término “homopolímero”, que se refiere usualmente a un polímero preparado a partir de solo un tipo de monómero, así como “copolímero”, que se refiere a un polímero preparado a partir de dos o más monómeros diferentes. El término “interpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por lo tanto un copolímero o polímero preparado a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

15 “Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros a base de etileno (lo que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polímeros a base de etileno conocidas en la técnica incluyen, aunque no de forma limitativa, polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de sitio único, incluyendo resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE).

20 El término “LDPE” también se puede denominar “polímero de etileno a alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en reactores de autoclave o tubulares a presiones superiores a 14 500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente US-4,599,392). Las resinas de LDPE tienen típicamente una densidad en el intervalo de 0,916 g/cm³ a 0,940 g/cm³.

25 30 El término “LLDPE” incluye la resina elaborada usando sistemas de catalizadores de Ziegler Natta, así como la resina elaborada usando catalizadores de sitio único, que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”), fosfinmina y catalizadores de geometría forzada, y resinas elaboradas usando catalizadores moleculares post-metaloceno, que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis(bifenilfenoxilo) (también denominados catalizadores polivalentes de ariloxiéter). LLDPE incluye copolímeros u homopolímeros a base de etileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente US-5,272,236, en la patente US-5,278,272, en la patente US-5,582,923 y en la patente US-5,733,155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3,645,992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso expuesto en la patente US-4,076,698; y mezclas de los mismos (tales como los expuestos en la patente US-3,914,342 y la patente US-5,854,045). Las resinas de LLDPE pueden elaborarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión acuosa o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocido en la técnica.

40 45 El término “MDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,930 g/cm³ a 0,950 g/cm³. Los MDPE se fabrican típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler Natta o usando catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría forzada, catalizadores de fosfinmina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi). Debe observarse que el MDPE puede usarse en una o más de las capas exteriores.

50 55 El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a 0,935 g/cm³ y hasta 0,980 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metaloceno), catalizadores de geometría forzada, catalizadores de fosfinmina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (denominados típicamente bisfenil fenoxi). Los ULDPE incluyen, pero no se limitan a, plastómeros de polietileno (a base de etileno) y elastómeros de polietileno (a base de etileno). Los elastómeros de polietileno (a base de etileno) tienen generalmente densidades de 0,855 g/cm³ a 0,912 g/cm³.

60 65 El término “ULDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,855 g/cm³ a 0,912 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metaloceno), catalizadores de geometría forzada, catalizadores de fosfinmina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (denominados típicamente bisfenil fenoxi). Los ULDPE incluyen, pero no se limitan a, plastómeros de polietileno (a base de etileno) y elastómeros de polietileno (a base de etileno). Los elastómeros de polietileno (a base de etileno) tienen generalmente densidades de 0,855 g/cm³ a 0,912 g/cm³.

70 75 El término “mezcla”, la expresión “mezcla de polímero” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Una mezcla de este tipo puede ser o no miscible. Una mezcla de este tipo puede estar o no separada en fases. Una mezcla de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina

- a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado pueden contener una mezcla. Tales mezclas pueden prepararse como mezclas secas, formadas en el sitio (p. ej., en un reactor), mezclas de fusión o usando otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica.
- 5 Las expresiones "que comprende/n", "que incluye/n", "que tiene/n" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se expone específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende/n" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de cualquier otro modo, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste/n esencialmente en" excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste/n en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.
- 10
- 15 A continuación, se describirán las realizaciones de las composiciones de polietileno. Las realizaciones de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria, cuando se utilizan en aplicaciones de rotomoldeo, pueden proporcionar un equilibrio de propiedades mejoradas de rigidez y ESCR. De forma adicional, las realizaciones de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden proporcionar tal equilibrio de propiedades de rigidez y ESCR aun a espesores reducidos (reducción del espesor).
- 20
- 25 Como se utiliza en la presente memoria, las composiciones de polietileno expuestas en la presente memoria pueden formarse a partir de la polimerización de etileno y un comonómero tal como un alqueno C₃-C₁₂. Los comonómeros considerados incluyen alquenos C₆-C₉, tales como 1-octeno y 1-hexeno. En una o más realizaciones, los comonómeros son 1-octeno. En una o más realizaciones, los comonómeros son 1-hexeno.
- 30
- 35 En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una densidad desde 0,935 g/cm³ a 0,955 g/cm³, cuando se mide según ASTM D792. En las realizaciones, las composiciones de polietileno expuestas en la presente memoria pueden tener una densidad de 0,935 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,955 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,950 g/cm³ a 0,955 g/cm³ o cualquier combinación de estos intervalos, cuando se mide según ASTM D792.
- 40
- 45 En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fusión (I₂) desde 1,0 g/10 minutos (g/10 min) a 10,0 g/10 min, cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg. En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fusión (I₂) desde 1,0 g/10 min a 8,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 6,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 10,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 8,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 6,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 4,0 g/10 min a 10,0 g/10 min, de 4,0 g/10 min a 8,0 g/10 min, de 4,0 g/10 min a 6,0 g/10 min, de 6,0 g/10 min a 10,0 g/10 min, de 6,0 g/10 min a 8,0 g/10 min, de 8,0 g/10 min a 10,0 g/10 min o cualquier combinación de estos intervalos, cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg.
- 50
- 55 En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede incluir una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) desde 5,5 a 9,5, de 5,5 a 9,0, de 5,5 a 8,5, de 5,5 a 8,0, de 5,5 a 7,5, de 5,5 a 7,0, de 5,5 a 6,5, de 5,5 a 6,0, de 6,0 a 9,5, de 6,0 a 9,0, de 6,0 a 8,5, de 6,0 a 8,0, de 6,0 a 7,5, de 6,0 a 7,0, de 6,0 a 6,5, de 6,5 a 9,5, de 6,5 a 9,0, de 6,5 a 8,5, de 6,5 a 8,0, de 6,5 a 7,5, de 6,5 a 7,0, de 7,0 a 9,5, de 7,0 a 9,0, de 7,0 a 8,5, de 7,0 a 8,0, de 7,0 a 7,5, de 7,5 a 9,5, de 7,5 a 9,0, de 7,5 a 8,5, de 7,5 a 8,0, de 8,0 a 9,5, de 8,0 a 9,0, de 8,0 a 8,5, de 8,5 a 9,5, de 8,5 a 9,0, de 9,0 a 9,5 o cualquier combinación de estos intervalos.
- 60
- 65 Según una o más realizaciones adicionales, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero inferior a 2,0. En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero desde 1,0 a 2,0, de 1,0 a 1,8, de 1,0 a 1,6, de 1,0 a 1,4, de 1,0 a 1,2, de 1,2 a 2,0, de 1,2 a 1,8, de 1,2 a 1,6, de 1,2 a 1,4, de 1,4 a 2,0, de 1,4 a 1,8, de 1,4 a 1,6, de 1,6 a 2,0, de 1,6 a 1,8, de 1,8 a 3,0, de 1,8 a 2,8, de 1,8 a 2,6, de 1,8 a 2,0 o cualquier combinación de estos intervalos.
- 70
- 75 En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener un peso molecular promedio en z (M_{z(GPC)}) desde 150 000 g/mol a 400 000 g/mol cuando se mide mediante técnicas de GPC convencionales como se describe en la presente memoria. Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener un M_{z(GPC)} de 150 000 g/mol a 350 000 g/mol, de 150 000 g/mol a 300 000 g/mol, de 150 000 g/mol a 250 000 g/mol, de 150 000 g/mol a 200 000 g/mol, de 200 000 g/mol a 400 000 g/mol, de 200 000 g/mol a 350 000 g/mol, de 200 000 g/mol a 300 000 g/mol, de 250 000 g/mol a 200 000 g/mol, de 250 000 g/mol a 350 000 g/mol, de 250 000 g/mol a 300 000 g/mol, de 300 000 g/mol a 400 000 g/mol, de 300 000 g/mol a 350 000 g/mol, de 350 000 g/mol a 400 000 g/mol o cualquier combinación de estos intervalos, cuando se miden mediante técnicas de GPC convencionales como se describe en la presente memoria.
- 80
- 85 En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener un peso molecular promedio en número (M_{n(GPC)}), según lo determinado por GPC conv, en el intervalo de 10 000 a 50 000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular

promedio en número puede ser desde un límite inferior de 10 000, 20 000 o 25 000 g/mol hasta un límite superior de 35 000, 40 000, 45 000 o 50 000 g/mol.

- 5 En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener un peso molecular promedio en peso ($M_{w(GPC)}$), según lo determinado por GPC convencional, en el intervalo de 60 000 a 200 000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser de 60 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 80 000 g/mol, de 60 000 g/mol a 70 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 80 000 g/mol, de 70 000 g/mol a 60 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 80 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 80 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 200 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 100 000 g/mol a cualquier combinación de estos intervalos, cuando se miden mediante técnicas de GPC convencionales como se describe en la presente memoria.
- 10 20 Según las realizaciones, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular, expresada como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número ($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$), según lo determinado por GPC convencional, en el intervalo de 2,0 a 4,5. En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular desde 2,0 a 4,0, de 2,0 a 3,5, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,5, de 2,5 a 4,5, de 2,5 a 4,0, de 2,5 a 3,5, de 2,5 a 3,0, de 3,0 a 4,5, de 3,0 a 4,0, de 3,0 a 3,5, de 3,5 a 4,5, de 3,5 a 4,0, de 4,0 a 4,5 o cualquier combinación de estos intervalos. Como se describe en la presente memoria, la distribución de peso molecular se puede calcular según las técnicas de GPC convencionales como se describe en la presente memoria.
- 15 25 30 En las realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación entre el peso molecular promedio en z y el peso molecular promedio en peso ($M_{z(GPC)}/M_{w(GPC)}$) desde 1,8 a 3,5 cuando se mide mediante técnicas de GPC convencionales, como se describe aquí. Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación entre el peso molecular promedio en z y el peso molecular promedio en peso ($M_{z(GPC)}/M_{w(GPC)}$) desde 1,8 a 3,5, de 1,8 a 3,0, de 1,8 a 2,5, de 1,8 a 2,0, de 2,0 a 3,5, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,5, de 2,5 a 3,5, de 2,5 a 3,0 o de 3,0 a 3,5 cuando se mide mediante técnicas de GPC de dispersión de luz como se describe en la presente memoria.
- 35 40 45 50 55 60 En las realizaciones, la composición de polietileno se refiere a una porción de la composición total de la composición de polietileno multimodal. Las realizaciones expuestas en la presente memoria incluyen al menos una “primera fracción de polietileno” y una “segunda fracción de polietileno”. Las diversas fracciones incluidas en la composición de polietileno pueden cuantificarse por su intervalo de temperatura en un perfil de elución a través de un método de análisis de distribución de composición de comonómero mejorada (iCCD). A menos que se especifique, cualquier perfil de elución denominado en la presente memoria es el perfil de elución observado mediante iCCD. Los ejemplos de tales fracciones se entenderán mejor en vista de los ejemplos proporcionados en la presente memoria. En general, la primera fracción puede incluir un pico en el intervalo de temperatura de la primera fracción y la segunda fracción puede incluir un pico en el intervalo de temperatura de la segunda fracción. Las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden denominarse “multimodales”, lo que significa que incluyen al menos dos picos en su perfil de elución.
- 65 En referencia a la distribución iCCD descrita, la Figura 1 representa esquemáticamente una distribución iCCD 100 de muestra. La Figura 1 representa, en general, varias características de los perfiles de iCCD de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria, tales como la primera fracción, la segunda fracción, las anchuras de medio pico, etc., que se analizan en detalle en la presente memoria. Como tal, la Figura 1 puede usarse como referencia con respecto a las exposiciones relacionadas con el perfil iCCD proporcionado en la presente memoria. Específicamente, se representan la primera fracción 102 y la segunda fracción 106. La primera fracción 102 tiene un pico 104 y la segunda fracción 106 tiene un pico 108. Cada fracción tiene una anchura de pico a la mitad 110 y 112. Debe entenderse que el perfil de la Figura 1 se proporciona con fines informativos para describir las características particulares del perfil de elución de iCCD de una realización ilustrativa de la composición de polietileno descrita en la presente memoria.
- 70 En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una primera área de fracción de polietileno definida por un área en el perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de la composición de comonómeros (iCCD) mejorado en un intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C. La primera área de fracción de polietileno puede corresponder a la masa relativa total de la fracción de polímero en la composición de polietileno, que puede denominarse en la presente memoria “primera fracción de masa”.
- 75 En las realizaciones, la primera fracción de polietileno puede tener al menos un pico en un intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C en un perfil de elución mediante iCCD. En algunas realizaciones, la primera área de la fracción de polietileno puede abarcar el área del perfil de elución por debajo del pico en el intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C en el perfil de elución mediante iCCD. En otras realizaciones, la primera fracción de polietileno puede tener un pico único en un intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C en un perfil de elución mediante iCCD. Como se utiliza en la presente memoria, un “pico

único” se refiere a un iCCD en donde una fracción particular incluye solo un pico. Es decir, en algunas realizaciones, el iCCD de la primera fracción de polietileno incluye solo una región con pendiente ascendente seguida de una región con pendiente descendente para formar el pico único. En una o más realizaciones, el pico único de la primera fracción de polietileno puede estar en un intervalo de temperatura desde 70 °C a 97 °C, tal como de 70 °C a 95 °C y de 70 °C a 93 °C.

5 Debe entenderse que un pico en la primera fracción de polietileno puede no formarse por un mínimo local en la fracción de polietileno respectiva en un límite de temperatura definido. Es decir, el pico debe ser un pico en el contexto de todo el espectro, no un pico formado por la temperatura umbral de una fracción de polietileno. Por ejemplo, si un pico único seguido de un valle único estuviera presente en una fracción de polietileno (una pendiente hacia arriba seguida de una pendiente hacia abajo, seguida de una pendiente hacia arriba), solo estaría presente un pico único en tal fracción de polietileno.

10 En una o más realizaciones, la primera área de fracción de polietileno puede comprender menos del 60 % del área total del perfil de elución (por ejemplo, menos del 55 % o menos del 50 % del área total del perfil de elución). Por ejemplo, la primera área de fracción de polietileno puede comprender del 1 % al 60 % del área total del perfil de elución, tal como del 1 % al 55 %, del 1 % al 50 %, del 1 % al 45 %, del 1 % al 40 %, del 1 % al 35 %, del 1 % al 30 %, del 1 % al 25 %, del 1 % al 20 %, del 1 % al 15 %, del 1 % al 10 %, del 1 % al 5 %, del 5 % al 60 %, del 5 % al 55 %, del 5 % al 50 %, del 5 % al 45 %, del 5 % al 40 %, del 5 % al 35 %, del 5 % al 30 %, del 5 % al 25 %, del 5 % al 20 %, del 5 % al 15 %, del 5 % al 10 %, del 10 % al 60 %, del 10 % al 55 %, del 10 % al 50 %, del 10 % al 45 %, del 10 % al 40 %, del 10 % al 35 %, del 10 % al 30 %, del 10 % al 25 %, del 10 % al 20 %, del 10 % al 15 %, del 15 % al 60 %, del 15 % al 55 %, del 15 % al 50 %, del 15 % al 45 %, del 15 % al 40 %, del 15 % al 35 %, del 15 % al 30 %, del 15 % al 25 %, del 15 % al 20 %, del 20 % al 60 %, del 20 % al 55 %, del 20 % al 50 %, del 20 % al 45 %, del 20 % al 40 %, del 20 % al 35 %, del 20 % al 30 %, del 20 % al 25 %, del 25 % al 60 %, del 25 % al 55 %, del 25 % al 50 %, del 25 % al 45 %, del 25 % al 40 %, del 25 % al 35 %, del 25 % al 30 %, del 30 % al 60 %, del 30 % al 55 %, del 30 % al 50 %, del 30 % al 45 %, del 30 % al 40 %, del 40 % al 60 %, del 40 % al 55 %, del 40 % al 50 %, del 50 % al 60 % o cualquier combinación de estos intervalos, del área total del perfil de elución.

15 20 25 En una o más realizaciones, la primera fracción de polímero en el intervalo de temperatura desde 70 °C a 97 °C puede corresponder al peso molecular de la primera fracción ($Mw_{(ICCD, 70\text{ }^{\circ}\text{C}-97\text{ }^{\circ}\text{C})}$) calculado mediante un análisis de iCCD como se describe posteriormente en la presente exposición. En las realizaciones, el peso molecular de la primera fracción ($Mw_{(ICCD, 70\text{ }^{\circ}\text{C}-97\text{ }^{\circ}\text{C})}$) puede ser de 80 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 80 000 g/mol a 100 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 120 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 120 000 g/mol a 140 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 180 000 g/mol, de 140 000 g/mol a 160 000 g/mol, de 160 000 g/mol a 180 000 g/mol o cualquier combinación de estos intervalos.

30 35 40 En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una segunda área de fracción de polietileno en el intervalo de temperatura de 97 °C a 110 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis mejorado de distribución de la composición de comonómeros (iCCD). Como se utiliza en la presente memoria, la segunda área de fracción de polietileno se puede definir como el área en el perfil de elución por debajo de la segunda fracción de polietileno entre 97 °C y 110 °C. La segunda área de fracción de polietileno puede corresponder a la masa relativa total de la fracción de polímero en la composición de polietileno, denominada en la presente memoria “segunda fracción de masa”.

45 50 En una o más realizaciones, la segunda fracción de polietileno puede tener un pico único en el intervalo de temperatura de 97 °C y 110 °C en el perfil de elución mediante iCCD. Debe entenderse que un pico en la segunda fracción de polietileno puede no formarse por un mínimo local en la fracción de polietileno respectiva en un límite de temperatura definido. Es decir, el pico debe ser un pico en el contexto de todo el espectro, no un pico formado por la temperatura umbral de una fracción de polietileno. Por ejemplo, si un pico único seguido de un valle único estuviera presente en una fracción de polietileno (una pendiente hacia arriba seguida de una pendiente hacia abajo, seguida de una pendiente hacia arriba), solo estaría presente un pico único en tal fracción de polietileno. El intervalo de temperatura de la segunda fracción de polietileno de 97 °C a 110 °C puede ser deseable debido a que el componente de alta densidad y bajo peso molecular a 97 °C y 110 °C puede permitir que el polietileno logre una mayor densidad general mientras mantiene una fracción de menor densidad.

55 Según una o más realizaciones, la segunda área de fracción de polietileno puede comprender más de o igual al 30 % del área total del perfil de elución (por ejemplo, más de o igual al 40 %, más de o igual al 50 %, más de o igual al 60 % o más de o igual al 70 % del área total del perfil de elución). Por ejemplo, la segunda área de fracción de polietileno puede comprender del 30 % al 80 %, del 30 % al 70 %, del 30 % al 60 %, del 30 % al 50 %, del 30 % al 40 %, del 40 % al 80 %, del 40 % al 70 %, del 40 % al 60 %, del 40 % al 50 %, del 50 % al 80 %, del 50 % al 70 %, del 50 % al 60 %, del 60 % al 80 %, del 60 % al 70 % o del 70 % al 80 % del área total del perfil de elución.

60 65 Según algunas realizaciones, la relación entre el peso molecular de la composición de polietileno total ($Mw_{(ICCD)}$) y el peso molecular de la primera fracción ($Mw_{(ICCD, 70\text{ }^{\circ}\text{C}-97\text{ }^{\circ}\text{C})}$) puede ser inferior a 0,90 (por ejemplo, inferior a 0,88, inferior a 0,86, inferior a 0,84, inferior a 0,82, inferior a 0,80). Por ejemplo, la relación entre el peso molecular de la composición de polietileno total y el peso molecular de la primera fracción puede ser de 0,80 a 0,90, de 0,80 a 0,88, de 0,80 a 0,86, de 0,80 a 0,84, de 0,80 a 0,82, de 0,82 a 0,90, de 0,82 a 0,88, de 0,82 a 0,86, de 0,82 a 0,84, de 0,84 a 0,90, de 0,84 a 0,88, de 0,84 a 0,86, de 0,86 a 0,90, de 0,86 a 0,88 o de 0,88 a 0,90. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que tener una relación inferior a 0,9 significa que el componente de baja densidad (la primera fracción de 70 °C a 97 °C) tiene un peso molecular superior al peso molecular promedio de la composición de polietileno total. Por lo tanto, el componente

de baja densidad que tiene el peso molecular más elevado puede promover la formación de cadenas de unión en la matriz polimérica de la composición de polietileno, lo que puede ser beneficioso para las propiedades de ESCR y tenacidad.

- 5 Según algunas realizaciones, la relación entre la primera fracción de masa y la segunda fracción de masa puede ser inferior a 2,0 (por ejemplo, inferior a 1,8, inferior a 1,6, inferior a 1,4, inferior a 1,2 o inferior a 1,0). Por ejemplo, la relación entre la primera fracción de masa y la segunda fracción de masa puede ser de 0,6 a 2,0, de 0,6 a 1,8, de 0,6 a 1,6, de 0,6 a 1,4, de 0,6 a 1,2, de 0,6 a 1,0, de 0,6 a 0,8, de 0,8 a 2,0, de 0,8 a 1,8, de 0,8 a 1,6, de 0,8 a 1,4, de 0,8 a 1,2, de 0,8 a 1,0, de 1,0 a 2,0, de 1,0 a 1,8, de 1,0 a 1,6, de 1,0 a 1,4, de 1,0 a 1,2, de 1,2 a 2,0, de 1,2 a 1,8, de 1,2 a 1,6, de 1,2 a 1,4, de 1,4 a 2,0, de 1,4 a 1,8, de 1,4 a 1,6, de 1,6 a 2,0, de 1,6 a 1,8 o de 1,8 a 2,0. Sin pretender imponer ninguna teoría, tener valores inferiores para esta relación significaría que hay menos componente de baja densidad y elevado peso molecular (la primera fracción de 70 °C a 97 °C), pero la composición de polietileno total aún puede presentar propiedades mejoradas, tales como ESCR y tenacidad. Tener una mayor cantidad del componente de alta densidad y bajo peso molecular (la segunda fracción de 97 °C a 110 °C) puede permitir que la composición de polietileno tenga suficiente rigidez al tiempo que proporciona un flujo mejorado del producto. Como se describe posteriormente en la presente exposición, un flujo mejorado es beneficioso para diversos métodos de fabricación de artículos y puede permitir diseños de artículos más complejos.

Las realizaciones de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden caracterizarse además por un índice de amplitud de distribución de comonómeros 50 (CDBI50) inferior que o igual a 50 % (tal como inferior que o igual a 40 %, inferior que o igual a 30 % e inferior que o igual a 40 %). Como se utiliza en la presente memoria, el CDBI50 se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonómero dentro del 50 por ciento del contenido de comonómero molar total medio. Representa una comparación de la distribución de comonómero en el polímero con respecto a la distribución de comonómero esperada para una distribución de Bernoullian. En otras realizaciones, la composición de polietileno puede tener un CDBI50 desde el 10 % al 50 %, del 10 % al 40 %, del 10 % al 30 %, del 10 % al 20 %, del 20 % al 50 %, del 20 % al 40 %, del 20 % al 30 %, del 30 % al 50 %, del 30 % al 40 % o del 40 % al 50 %. Sin pretender imponer ninguna teoría, tener un CDBI50 inferior al 50 % representa una distribución de comonómeros más amplia y refleja un amplio fraccionamiento de densidad que no se puede lograr con algunas composiciones de polietileno convencionales. El amplio fraccionamiento de densidad puede promover un alto nivel de formación de cadenas de unión a partir de la fracción de baja densidad y elevado peso molecular, lo que contribuye a las propiedades generales de ESCR y tenacidad. Además, el amplio fraccionamiento de densidad puede mejorar las propiedades de rigidez necesarias que pueden permitir una reducción del espesor de los productos.

Polimerización de la composición de polietileno

35 Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional para producir las composiciones de polietileno en presencia de los sistemas de catalizadores de la presente exposición. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, aunque no de forma limitativa, procesos de polimerización en solución, procesos de polimerización en fase gaseosa, procesos de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales tales como reactores de tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores 40 adiabáticos, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque con agitación, reactores discontinuos en paralelo, en serie o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo.

45 Las composiciones de polietileno pueden producirse, por ejemplo, mediante procesos de polimerización en fase de solución, utilizando uno o más reactores de bucle, reactores adiabáticos y combinaciones de los mismos. Generalmente, el proceso de polimerización en fase de solución se puede producir en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle y/o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 °C a 250 °C; por ejemplo, de 135 °C a 200 °C, y a presiones en el intervalo desde 300 psig a 1000 psig, por ejemplo, de 450 psig a 750 psig.

50 En una realización, la composición de polietileno se puede producir en dos reactores de bucle en configuración en serie, donde la temperatura del primer reactor está en el intervalo de 115 °C a 200 °C, por ejemplo, de 135 °C a 165 °C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 °C a 210 °C, por ejemplo, de 185 °C a 200 °C. En otra realización, la composición de polietileno se puede producir en un solo reactor, la temperatura del reactor está en el intervalo de 115 °C a 200 °C, por ejemplo, de 130 °C a 190 °C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de solución está típicamente en el intervalo de 2 minutos a 40 minutos, por ejemplo, de 5 minutos a 20 minutos. 55 El etileno, el disolvente, uno o más sistemas catalizadores, opcionalmente uno o más cocatalizadores y, opcionalmente, uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los disolventes ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están comercialmente disponibles con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical. La mezcla resultante de la composición de polietileno y el disolvente se retira a continuación del reactor o reactores, y se aíslla la composición de polietileno. Típicamente, el disolvente se recupera a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un recipiente de separación y, a continuación, el disolvente se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

60 En una realización, la composición de polietileno puede producirse, mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en donde el etileno, y opcionalmente una o más α-olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un reactor, para producir un primer polímero a base de etileno, y el etileno, y opcionalmente una o más α-olefinas, se polimerizan en presencia de

uno o más sistemas catalíticos, en un segundo reactor, para producir un segundo polímero a base de etileno. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores. En otra realización, la composición de polietileno se puede producir a través de un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en donde el etileno, y opcionalmente una o más α -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

Sistemas de catalizadores

A continuación, se describirán realizaciones específicas de sistemas de catalizadores que pueden, en una o más realizaciones, producir las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria. Debe entenderse que los sistemas de catalizadores de la presente exposición pueden implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitados a las realizaciones expuestas en la presente exposición. Más bien, las realizaciones se proporcionan de modo que la presente exposición sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

La expresión “seleccionado independientemente” se usa en la presente memoria para indicar que los grupos R, tales como, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, pueden ser idénticos o diferentes (p. ej., R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser todos alquilos sustituidos o R¹ y R² pueden ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (por ejemplo, un disolvente de hexano incluye hexanos). Un grupo llamado R tendrá generalmente la estructura reconocida en la técnica como correspondiente a grupos R que tienen ese nombre. Estas definiciones están destinadas a complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la técnica.

El término “procatalizador” se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término “activador” se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Como se utilizan en la presente memoria, los términos “cocatalizador” y “activador” son términos intercambiables.

Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma “(C_x-C_y)” significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene desde x átomos de carbono hasta y átomos de carbono, incluyendo x e y. Por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) es un grupo alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas realizaciones y estructuras generales, determinados grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes tales como R^S. Una versión sustituida R^S de un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la identidad de cualquier grupo R^S. Por ejemplo, un “alquilo (C₁-C₄₀) sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅)” puede contener de 7 a 46 átomos de carbono. Por lo tanto, en general cuando un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis está sustituido por uno o más sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S, el número total mínimo y máximo de átomos de carbono del grupo químico se determina añadiendo tanto x como y a la suma combinada del número de átomos de carbono de todos los sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S.

El término “sustitución” significa que al menos un átomo de hidrógeno (-H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R^S). El término “presustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “polisustitución” significa que al menos dos, pero menos de todos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente.

El término “-H” significa un hidrógeno o radical hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. “Hidrógeno” y “-H” son intercambiables, y a menos que se especifique claramente tienen significados idénticos.

El término “hidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y el término “hidrocarbileno (C₁-C₄₀)” significa un dirradical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, en donde cada radical hidrocarbonado y cada dirradical hidrocarbonado es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (que incluye mono- y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado, que incluye bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico y está no sustituido o sustituido por uno o más R^S.

En esta exposición, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede ser un alquilo (C₁-C₄₀), cicloalquilo (C₃-C₄₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-alquieno (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀) o aril (C₆-C₂₀)-alquieno (C₁-C₂₀). En algunas realizaciones, cada uno de los mencionados grupos hidrocarbilo (C₁-C₄₀) tienen un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y realizaciones, un máximo de 12 átomos de carbono).

Los términos “alquilo (C₁-C₄₀)” y “alquilo (C₁-C₁₈)” significan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono o desde 1 hasta 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido son el alquilo (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo [C₄₅]. El término “alquilo

[C₄₅]” (con corchetes) significa que hay un máximo de 45 átomos de carbono en el radical, que incluye sustituyentes, y es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo (C₁-C₅), respectivamente. Cada alquilo (C₁-C₅) puede ser metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

- 5 El término “arilo (C₆-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado aromático no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), mono-, bi o tricíclico de desde 6 hasta 40 átomos de carbono, de los cuales al menos desde 6 hasta 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende de 1, 10 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los 2 o 3 anillos están condensados o no independientemente, y al menos uno de los anillos 2 o 3 es aromático. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo (C₆-C₂₀) no sustituido, arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquil (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis-alquil (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido son arilo (C₁-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis(alquil [C₂₀])-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.
- 15 El término “cicloalquilo (C₃-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado desde 3 hasta 40 átomos de carbono no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, cicloalquilo (C_x-C_y)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de alquilo (C₃-C₄₀) sustituido son alquilo (C₃-C₂₀) sustituido, alquilo (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopantan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbileno (C₁-C₄₀) incluyen arileno (C₆-C₄₀), cicloalquileno (C₃-C₄₀) y alquileno (C₁-C₄₀) (p. ej., alquileno (C₁-C₂₀)) no sustituidos o sustituidos. En algunas realizaciones, los dirradicales están en el mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más de dos átomos de carbono intermedios (por ejemplo, 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, respectivos etc.). Algunos dirradicales incluyen α,ω-dirradical. El α,ω-dirradical es un dirradical que tiene una separación máxima de la estructura principal de carbonos entre los carbonos radicales. Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de alquileno (C₂-C₂₀) incluyen etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de arileno (C₆-C₅₀) incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o naftalen-3,7-diilo.

30 El término “alquileno (C₁-C₄₀)” significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) desde 1 hasta 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Los ejemplos de alquileno (C₁-C₅₀) no sustituido son alquileno (C₁-C₂₀) no sustituido, que incluye -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C^{*}HCH₃ y -(CH₂)₄C^{*}(H)(CH₃) no sustituidos, en los que “C^{*}” indica un átomo de carbono del que se elimina un átomo de hidrógeno para formar un radical alquilo secundario o terciario. Ejemplos de alquileno (C₁-C₅₀) sustituido son alquileno (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1-20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Puesto que, como se ha mencionado anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquileno (C₁-C₁₈), los ejemplos de alquileno (C₁-C₅₀) sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

40 El término “cicloalquileno (C₃-C₄₀)” significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en átomos de anillo) desde 3 hasta 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S.

45 El término “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto de hidrógeno o carbono. Los ejemplos de heteroátomos incluyen O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), -N=C(R^C)₂, -Ge(R^C)₂ o -Si(R^C)₂, donde cada R^C, cada R^N y cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o -H. El término “heterohidrocarbonado” se refiere a una molécula o estructura molecular en la que uno o más átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo. El término “heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, y el término “heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un dirradical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y cada heterohidrocarburo tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo está en un átomo de carbono o un heteroátomo, y los dirradicales del heterohidrocarbilo pueden estar en: (1) uno o dos átomos de carbono, (2) uno o dos heteroátomos, o (3) un átomo de carbono y un heteroátomo. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) y heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) puede estar no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), ser aromático o no aromático, estar saturado o insaturado, ser de cadena lineal o ramificada, cíclico (lo que incluye mono y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado) o acíclico.

55 El heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede ser heteroalquilo (C₁-C₄₀), hidrocarbil (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbil (C₁-C₄₀)-P(R^P), heterocicloalquilo (C₂-C₄₀), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-alquileno (C₁-C₂₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-heteroalquileno (C₁-C₁₉), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-heteroalquileno (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₄₀), heteroaril (C₁-C₁₉)-alquileno (C₁-C₂₀), aril (C₆-C₂₀)-heteroalquileno (C₁-C₁₉) o heteroaril (C₁-C₁₉)-heteroalquileno (C₁-C₂₀).

60 El término “heteroarilo (C₄-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico, bicíclico o tricíclico no sustituido o sustituido (por uno o más R^S) desde 4 hasta 40 átomos de carbono totales y desde 1 hasta 10 heteroátomos, y el radical monocíclico, bicíclico o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los anillos 2 o 3 están fusionados o no fusionados independientemente y al menos uno de los anillos 2 o 3 es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C_x-C_y) generalmente, tal como heteroarilo

(C₄-C₁₂)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono (tal como de 4 a 12 átomos de carbono) y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más de un R^S. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene 5 menos h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 6 menos h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillos de 5,6- o 6,6- condensados. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 6,6 condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillos 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6- condensados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirrolo [3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 condensado es 1H-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

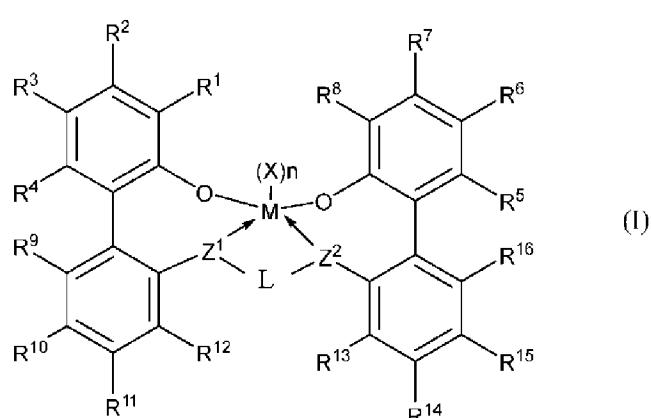
El heteroalquilo mencionado anteriormente puede ser radicales de cadena lineal o ramificada saturados que contienen (C₁-C₅₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos. De la misma manera, el heteroalquileno puede ser dirradicales de cadena lineal o ramificada saturados que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomo. Los heteroátomos, como se definen anteriormente, pueden incluir Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P)₂, P(R^P), N(R^N)₂, N(R^N), N, O, OR^C, S, SR^C, S(O) y S(O)₂, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileno no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S.

Los ejemplos de heterocicloalquilo (C₂-C₄₀) sin sustituir son heterocicloalquilo (C₂-C₂₀) sin sustituir, heterocicloalquilo (C₂-C₁₀) sin sustituir, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxano-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclodécilo.

La expresión “átomo de halógeno” o el término “halógeno” significa el radical de un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). El término “haluro” significa forma aniónica del átomo de halógeno; fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻).

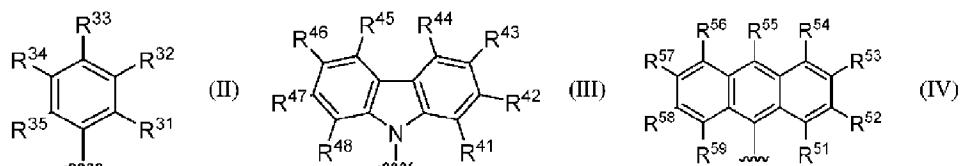
El término “saturado” significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S, uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar o no presentes opcionalmente en los sustituyentes R^S. El término “insaturado” significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono o triples enlaces carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen cualquiera de tales dobles enlaces que pueden estar presentes en los sustituyentes R^S, si es que los hay, o en anillos (hetero) aromáticos, si es que los hay.

Según algunas realizaciones, un sistema de catalizadores para producir una composición de polietileno incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I):



En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, zirconio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; n es 0, 1 o 2; cuando n es 1, x es un ligando monodentado o un ligando bidentado; cuando n es 2, cada X es un ligando monodentado y es igual o diferente; el complejo metal-ligando es la carga general-neutral; cada Z se elige independientemente de -O-, -S-, -N(R^N)- o -P(R^P)-; L es hidrocarbileno (C₁-C₄₀) o heterohydrocarbileno (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbileno (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 1

átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la Fórmula (I) (a la que L está unido) o el heterohidrocarbíleno (C_1-C_{40}) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la Fórmula (I), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena principal de enlazador de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbíleno (C_1-C_{40}) es independientemente un átomo o heteroátomo de carbono, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C) o N(R^C), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{30}); R^1 y R^8 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -H, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-; (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)₂NC(O)-, halógeno y radicales que tienen la fórmula (II), la fórmula (III) o la fórmula (IV):

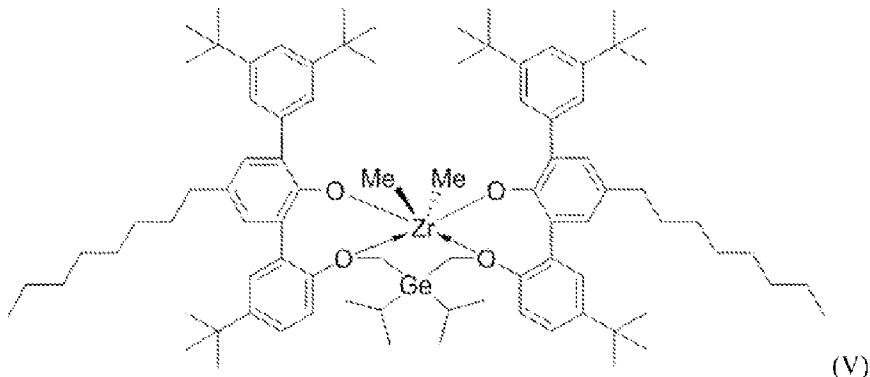


En las fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R^{31-35} , R^{41-48} o R^{51-59} se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-N=CHR^C$, $-OR^C$, $-SRC$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R^N)-$, $(R^N)_2 NC(O)-$, halógeno o $-H$, siempre que al menos uno de R^1 o R^8 sea un radical que tiene la fórmula (II), la fórmula (III) o la fórmula (IV).

En la fórmula (I), cada uno de R²⁻⁴, R⁵⁻⁷ y R⁹⁻¹⁶ se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)², -N=CHRC, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno y -H.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno se forma usando un primer catalizador según la fórmula (I) en un primer reactor y un catalizador diferente según la fórmula (I) en un segundo reactor.

30 En una realización ilustrativa donde se usa un reactor de doble bucle, el procatalizador usado en el primer bucle es [[2,2''-[[bis[-metiletil)germilenos]bis(metilenoxi-kO)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1'''-terfenil]-2'-olato-kO]](2-)]dimetil circonio, que tiene la fórmula química C₈₆H₁₂₈F₂GeO₄Zr y la siguiente estructura (V):

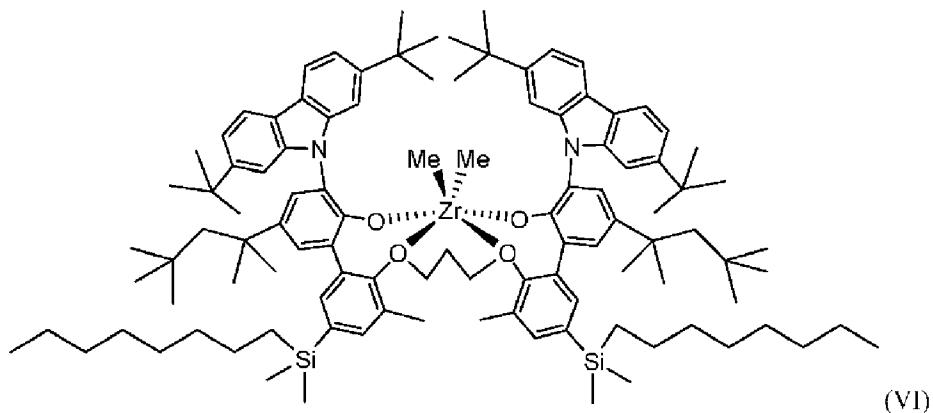


En tal realización, el procatalizador usado en el segundo bucle es [[2,2'-(1,3-propanodiilbis(oxi- κ O)]bis[3-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]-5'-(dimetiloctilsilil)-3'-metil-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1'-bifenil]-2-olato- κ O]](2-)]dimetil circonio, que tiene la fórmula química C₁₀₇H₁₅₄N₂O₄Si₂Zr y la siguiente estructura (VI):

55

60

65



Componente de cocatalizador

20 El sistema de catalizadores que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo mediante cualquier técnica conocida en la técnica para activar catalizadores basados en metales de reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el sistema que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo o combinando el complejo con un cocatalizador de activación. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (que incluye el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término “alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

30 Los activadores de ácido de Lewis (cocatalizadores) incluyen compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo(C₁-C₂₀) como se describe en la presente memoria. En una realización, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo C₁-C₂₀) o 35 tri(hidrocarbilo C₁-C₂₀)-boro. En realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))-boro, compuestos de tri(alquilo C₁-C₁₀)-aluminio, tri(arilo (C₆-C₁₈))-boro, y halogenados (incluidos perhalogenados) derivados de los mismos. En otras realizaciones adicionales, los compuestos metálicos del Grupo 13 son tris (fenilo sustituido con fluoro) boranos, 40 tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tris((hidrocarbilo C₁-C₂₀)) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri((hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio tetra((hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como 45 se utiliza en la presente memoria, el término “amonio” significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)N(H)₃⁺, o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

50 Las combinaciones de activadores de ácido de Lewis neutros (cocatalizadores) incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquilo (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(arilo (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Las realizaciones son combinaciones de tales mezclas neutras de ácido de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Relaciones de números de moles de (complejo de metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [p. ej., (complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, en realizaciones, de 1:1:1,5 a 1:5:10.

55 El sistema de catalizadores que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición de catalizador activo mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o combinaciones de los mismos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente alumoxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: metil alumoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, y combinaciones de los mismos.

60 En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri((hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri((hidrocarbilo (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del uno o más de los cocatalizadores de activación es de desde 1:10 000 hasta 100:1. En algunas realizaciones, la relación

es al menos 1:5000, en algunas realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean con respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) de 0,5: 1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I).

10 Artículos

Las realizaciones de la presente exposición también se refieren a artículos, tales como artículos moldeados por inyección, formados a partir de las composiciones de polietileno de la presente exposición. Tales artículos pueden formarse a partir de cualquiera de las composiciones de polietileno de la presente exposición descritas en la presente memoria.

15 El moldeo rotacional, comúnmente denominado "rotomoldeo" o "rotofundición", se usa ampliamente para moldear artículos huecos. Los artículos rotomoldeados, tales como tanques de almacenamiento, muebles, juguetes, canoas y kayaks, y toboganes para parques infantiles, pueden usarse en una variedad de aplicaciones e industrias. En particular, los métodos de rotomoldeo permiten moldear materiales en formas complejas, llenando completamente las esquinas y las secciones estrechas. Generalmente, los métodos de rotomoldeo incluyen depositar una resina polimérica dentro de un molde, calentar el molde relleno para fundir la resina polimérica, girar el molde para adherir la resina fundida al interior del molde, enfriar el molde y retirar un artículo formado del molde. Los artículos huecos de una sola pieza se pueden fabricar mediante rotomoldeo. Los ejemplos de artículos rotomoldeados incluyen, aunque no de forma limitativa, juguetes, muebles, contenedores, por ejemplo, tanques y regaderas, y artículos deportivos, por ejemplo, canoas y kayaks.

20 25 Las aplicaciones de moldeo de polímeros, incluidas las aplicaciones de rotomoldeo y las aplicaciones de moldeo por inyección, buscan continuamente soluciones que permitan reducir los costes de material, por ejemplo, en la reducción del espesor (es decir, utilizando espesores de pared más delgados), o reduciendo o eliminando materiales relativamente caros. Convencionalmente, la reducción del espesor se puede lograr usando resinas poliméricas con densidades superiores; sin embargo, el aumento de la densidad usualmente resulta en una disminución de la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Por lo tanto, se necesitan composiciones de polietileno que puedan utilizarse en aplicaciones de rotomoldeo que presenten un equilibrio entre las propiedades de rigidez y ESCR que cumplan con los requisitos de los clientes y de la industria.

30 35 40 Las realizaciones de la presente exposición pueden proporcionar una composición de polietileno que comprende una amplia distribución de comonoméros, de modo que, cuando se utiliza en aplicaciones de rotomoldeo, la composición de polietileno puede presentar la rigidez deseable sin comprometer las propiedades de ESCR o de impacto. Por lo tanto, las realizaciones de la presente exposición pueden proporcionar una composición de polietileno que, cuando se utiliza en aplicaciones de rotomoldeo, proporciona un equilibrio entre las propiedades de rigidez y ESCR que puede permitir reducir los costes de material. Además, las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden presentar propiedades de flujo y procesabilidad que permiten métodos de fabricación relativamente más fáciles y un diseño de artículos más complejo.

45 50 55 En las realizaciones, las composiciones de polietileno se pueden mezclar con una o más poliolefinas para producir una mezcla, que se puede rotomoldear en el artículo. En las realizaciones, la mezcla puede incluir una mezcla de la composición de polietileno descrita en la presente memoria y uno o más de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de densidad media (MDPE) o un polietileno de alta densidad (HDPE). En las realizaciones, proporcionar una composición de polietileno que incluya la composición de polietileno descrita en la presente memoria o una mezcla que comprenda la composición de polietileno descrita en la presente memoria, cuando se utiliza en aplicaciones de rotomoldeo, puede proporcionar un equilibrio entre las propiedades de rigidez y ESCR.

60 65 Debe entenderse que la composición de polietileno o mezcla que comprende la composición de polietileno descrita en la presente memoria puede también comprender uno o más aditivos conocidos por los expertos en la técnica tales como, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores que incluyen estabilizadores de viscosidad, estabilizadores hidrolíticos, antioxidantes primarios y secundarios, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos u otros agentes colorantes, cargas inorgánicas, retardantes de llama, lubricantes, agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio y escamas, fibra sintética (por ejemplo, aramida) o pasta, agentes de formación de espuma o de soplado, coadyuvantes de procesamiento, aditivos antideslizamiento, agentes antibloqueantes tales como sílice o talco, agentes de liberación, resinas adherentes, estabilizadores de amina impedida ligera (HALS) o combinaciones de dos o más de los mismos. Las cargas inorgánicas, tales como carbonato de calcio y similares, también se pueden incorporar en la composición de polietileno. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede incluir hasta un 5 por ciento en peso de tales aditivos adicionales con respecto al peso total de la composición de polietileno. En las realizaciones, la cantidad total de aditivos en la composición de polietileno puede ser del 0,2 % en peso al 5 % en peso, del 0,2 % en peso al 4 % en peso, del 0,2 % en peso al 3 % en peso, del 0,2 % en peso al 2 % en peso, del 0,2 % en peso al 1 % en peso, del 0,5 % en peso al 5 % en peso, del 0,5 % en peso al 4 % en peso, del 0,5 % en peso al 3 % en peso, del 0,5 % en peso al 2 % en peso, del 0,5 % en peso al 1 % en peso, del 1 % en peso al 5 % en peso, del 1 % en peso al 4 % en peso, del 1 % en peso al 3 % en peso, del 1 % en peso al 2 % en peso, del 2 % en peso al 5 % en peso, del 2 % en peso al

4 % en peso, del 2 % en peso al 3 % en peso, del 3 % en peso al 5 % en peso, del 3 % en peso al 4 % en peso o del 4 % en peso al 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de polietileno. La incorporación de los aditivos se puede llevar a cabo mediante cualquier proceso conocido tal como, por ejemplo, mediante mezclado en seco, extrudiendo una mezcla de los diversos constituyentes, mediante la técnica convencional de mezcla maestra, o similar.

5 Diversos métodos para producir realizaciones de artículos, tales como artículos rotomoldeados, a partir de las composiciones de polietileno expuestas en la presente memoria serían familiares para el experto en la técnica. Se contemplan diversas metodologías para producir realizaciones de los artículos rotomoldeados.

10 Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Índice de fluidez

15 Los índices de fusión I_2 (o I_2) e I_{10} (o I_{10}) de las muestras de polímero se midieron según ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se indican en g/10 min. Las fracciones de las muestras de polímero pueden medirse mediante la recogida de polímero de producto del reactor que produce esa fracción específica o porción de la composición de polímero. Por ejemplo, la primera fracción de polietileno 20 puede recogerse del reactor produciendo el componente de menor densidad y mayor peso molecular de la composición de polímero. La solución de polímero se seca al vacío antes de la medición del índice de fusión.

Densidad

25 Las muestras para medición de densidad se prepararon según ASTM D4703. Las mediciones se realizaron, según ASTM D792, método B, en el plazo de una hora del prensado de la muestra.

Método de medición de la viscosidad de cizallamiento cero de fluencia

30 Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen mediante pruebas de fluencia que se realizaron en un reómetro AR-G2 de tensión controlada (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los mecanismos. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja en equilibrio durante 5 minutos. A continuación, la placa superior se baja hasta 50 µm por encima del espacio de prueba deseado (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y la placa superior se baja hasta el espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece durante 2 horas.

35 Se aplica una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la tasa de cizallamiento en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las tasas de cizallamiento en estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras en este estudio. Estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de log ($J(t)$) frente a log(t), donde $J(t)$ es la conformidad de fluencia y t es tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, después se detiene la prueba de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio en 2 horas. La tasa de cizallamiento en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de ϵ frente a t , donde ϵ es la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la tasa de cizallamiento en estado estacionario.

40 Para determinar si la muestra se degrada durante la prueba de fluencia, se lleva a cabo una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, antes y después de la prueba de fluencia, en el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad complejos de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia y se descarta el resultado.

45 Cromatografía de permeación en gel (CPG)

45 El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos IR5 interno (IR5). El compartimento de horno de muestreador automático se ajustó a 160 °Celsius y el compartimento de columna se ajustó a 150 °Celsius. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineal de 30 cm 20 micrómetros de Agilent "Mixed A" y una precolumna de 20 µm. El disolvente cromatográfico usado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y el caudal fue 1,0 mililitros/minuto.

50 La calibración del conjunto de columnas de CPG se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 y estaban dispuestos en 6 mezclas de tipo "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para

pesos moleculares iguales a o superiores a 1 000 000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1 000 000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares pico de patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B \quad (\text{EC. 1})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Se usó un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno. Se hizo un pequeño ajuste a A (de aproximadamente 0,375 a 0,445) para corregir los efectos de resolución de la columna y ensanchamiento de banda, de modo que el homopolímero de polietileno lineal estándar se obtiene en 120 000 de $Mw_{(GPC)}$.

Se realizó el recuento total de placas del conjunto de columnas GPC con decano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placas} = 5,54 * \left(\frac{(\text{RV}_{\text{pico máx.}})}{\text{Anchura de pico en } \frac{1}{2} \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{EC. 2})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, la anchura de pico está en mililitros, el pico máx. es la altura máxima del pico, y $\frac{1}{2}$ de altura es $\frac{1}{2}$ de altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(\text{RV}_{\text{décima parte de altura de pico posterior}} - \text{RV}_{\text{pico máx.}})}{(\text{RV}_{\text{pico máx.}} - \text{RV}_{\text{décima parte de altura de pico delantero}})} \quad (\text{EC. 3})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros, pico máx. es la posición máxima del pico, una décima parte de la altura es $1/10$ de la altura del pico máximo, y donde el pico posterior se refiere a la cola del pico en volúmenes de retención posteriores al pico máximo y donde el pico delantero se refiere al frente del pico en volúmenes de retención anteriores al pico máximo. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debe ser superior a 18 000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software "Instrument Control" de PolymerChar, en donde las muestras se seleccionaron en peso a 2 mg/ml, y se añadió el disolvente (contenía 200 ppm de BHT) a un vial con tapa de septa rociada con nitrógeno previamente, a través del automuestreador de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160 °Celsius bajo agitación de "baja velocidad".

Los cálculos de $Mn_{(GPC)}$, $Mw_{(GPC)}$, and $Mz_{(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo de PolymerChar GPC-IR según las ecuaciones 4-6, usando el software PolymerChar GPCOne™, el chromatograma IR con referencia restada en cada punto de recolección de datos igualmente separado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración estándar de tolerancia estrecha para el punto (i) de la ecuación 1.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum^i IR_i}{\sum^i (IR_i / M_{polietileno_i})} \quad (\text{EC. 4})$$

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum^i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum^i IR_i} \quad (\text{EC. 5})$$

$$M_{Z(GPC)} = \frac{\sum_{i=1}^i (IR_i * M_{polietileno_i})^2}{\sum_{i=1}^i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (\text{EC. 6})$$

Para controlar las desviaciones con el tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra mediante una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de tasa de flujo (FM) se usó para corregir linealmente la tasa de flujo de bombeo (tasa de flujo (nominal)) para cada muestra mediante la alineación RV del respectivo pico de decano dentro de la muestra (RV (FM muestra)) a la del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha (RV (FM calibrado)). Se supone que cualquier cambio en el momento del pico del marcador de decano está relacionado con un desplazamiento lineal en tasa de flujo (tasa de flujo (efectiva)) para toda la prueba. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la posición pico real. Después de calibrar el sistema basándose en un pico de marcador de flujo, la tasa de flujo efectiva (con respecto a la calibración de patrones estrecha) se calcula como la Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó mediante el software PolymerChar GPCOne™. La corrección de tasa de flujo aceptable es tal que la tasa de flujo efectiva debería estar dentro de +/- 0,5 % de la tasa de flujo nominal.

$$\text{Caudal(efectivo)} = \text{Caudal(nominal)} * (\text{RV(calibrado FM}) / \text{RV(muestra FM)}) \quad (\text{EC 7})$$

25 Método mejorado para el análisis de contenido de comonómero (iCCD)

Se desarrolló un método mejorado para el análisis de contenido de comonómero (iCCD) en 2015 (Cong y Parrott y col., patente WO2017040127A1). La prueba de iCCD se realizó con instrumentación de Fraccionamiento por elución de Cristalización (CEF) (PolymerChar, España) equipado con detector IR-5 (PolymerChar, España) y detector de dispersión de luz en dos ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, actualmente Agilent Technologies). Se instaló una columna de protección rellena con un vidrio 20-27 micrómetros (MoSCI Corporation, EE. UU.) en un inoxidable de 5 cm o 10 cm (longitud) X1/4" (DI) justo antes del detector IR-5 en el horno detector. Se usó ortodiclorobenceno (ODCB, 99 % de grado anhídrico o grado técnico). Se obtuvo gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0,2 ~ 0,5 mm, número de catálogo 10181-3) de EMD Chemicals (se puede usar para secar el disolvente ODCB antes). La sílice seca se envasó en tres columnas de GPC de alta temperatura vacías para purificar además el ODCB como eluyente. El instrumento CEF está equipado con un automuestreador con capacidad de purgado de N2. Se inyecta nitrógeno seco (N2) al ODCB durante una hora antes de su uso. La preparación de la muestra se realizó con un automuestreador a 4 mg/ml (salvo que se indique lo contrario) con agitación a 160 °C durante 1 hora. El volumen de inyección fue de 300 µl. El perfil de temperatura de iCCD fue: cristalización a 3 °C/min de 105 °C a 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 2 minutos (incluyendo el tiempo de elución de fracción soluble que se establece como 2 minutos), elución a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,0 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recopilaron en un punto de datos/segundo.

La columna de iCCD se llenó con partículas de níquel recubiertas de oro (Bright 7GNM8-NiS, Nippon Chemical Industrial Co.) en un tubo inoxidable de 15 cm (longitud) X1/4" (DI). El relleno de la columna y el acondicionamiento fueron con un método de suspensión acuosa según la referencia (Cong, R.; Parrott, A.; Hollis, C.; Cheatham, M. WO2017040127A1). La presión final con el relleno de la suspensión acuosa TCB fue de 150 Bares.

La calibración de la temperatura de la columna se realizó usando una mezcla del homopolímero de polietileno lineal de Material de referencia (que tiene un contenido de comonómero cero, índice de fusión (I_2) de 1,0, polidispersidad $Mw_{(GPC)}/Mn_{(GPC)}$ aproximadamente 2,6 por cromatografía de permeación en gel convencional, 1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La calibración de temperatura de iCCD consistió en cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como el desfase de temperatura entre la temperatura de elución de pico medida del Eicosano menos 30,00 °C; (2) sustraer el desfase de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar de iCCD. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00 °C y 140,00 °C de modo que la referencia de polietileno homopolímero lineal tuviera una temperatura máxima a 101,0 °C y el Eicosano tuviera una temperatura máxima de 30,0 °C; (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30 °C, la temperatura de elución por debajo de 30,0 °C se extrapola linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3 °C/min según la referencia (Cerk y Cong y col., US-9.688.795).

El contenido de comonómero frente a la temperatura de elución de iCCD se construyó usando 12 materiales de referencia (homopolímero de etileno y copolímero aleatorio de etileno-octeno elaborado con catalizador de metalloceno de sitio único, que tiene un peso molecular promedio en peso equivalente de etileno que varía de 35.000 a 128.000). Todos estos materiales de referencia se analizaron de la misma manera que se especificó previamente a 4 mg/ml.

Las temperaturas del pico de elución informadas se ajustaron linealmente a la ecuación lineal $y = -6,3515x + 101,00$, donde y representaba la temperatura de elución de iCCD y x representaba el % molar de octeno, y R^2 fue 0,978.

El peso molecular del polímero y el peso molecular de las fracciones de polímero se determinó directamente desde el detector LS (ángulo de 90 grados) y el detector de concentración (IR-5) según la aproximación de Rayleigh-Gans-Debys (Striegel and Yau, Modern Size Exclusion Liquid Chromatogram, página 242 y página 263) suponiendo el factor de forma de 1 y todos los coeficientes viriales iguales a cero. Las ventanas de integración se establecen para integrar todos los cromatogramas en la temperatura de elución (la calibración de temperatura se especifica anteriormente) que varía de 23,0 a 120 °C.

El cálculo del peso molecular ($M_w(iCCD)$) de iCCD incluye las siguientes cuatro etapas:

(1) Medición del desfase entre detectores. El desplazamiento se define como el desplazamiento del volumen geométrico entre LS con respecto al detector de concentración. Se calcula como la diferencia en el volumen de elución (ml) del pico de polímero entre el detector de concentración y cromatogramas LS. Se convierte en el desfase de temperatura usando la tasa térmica de elución y la tasa de flujo de elución. Se usa un polietileno de alta densidad lineal (que tiene un contenido de comonómero cero, índice de fusión (I_2) de 1,0, polidispersidad M_w/M_n aproximadamente 2,6 por cromatografía de permeación en gel convencional). Se utilizan las mismas condiciones experimentales que las del método de iCCD normal anterior, excepto por los siguientes parámetros: cristalización a 10 °C/min de 140 °C a 137 °C, equilibrio térmico a 137 °C durante 1 minuto como tiempo de elución de la fracción soluble, tiempo de fracción soluble (FS) de 7 minutos, elución a 3 °C/min de 137 °C a 142 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,0 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,80 ml/min. La concentración muestra es 1,0 mg/ml.

(2) Cada punto de datos LS en el cromatograma LS se desplaza para corregir el desfase entre detectores antes de la integración.

(3) Los cromatogramas LS y de concentración restados de referencia están integrados para todo el intervalo de temperatura de elución de la etapa (1). La constante del detector de MW se calcula usando una muestra de HDPE de MW conocido en el intervalo de 100 000 a 140 000 de Mw y la relación de área de las señales integradas de LS y concentración.

(4) El Mw del polímero se calculó usando la relación de detector de dispersión de luz integrado (ángulo de 90 grados) al detector de concentración y usando la constante del detector de MW.

El cálculo de la media anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura posterior a la mitad de la altura máxima, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia delante desde 35,0 °C, mientras que la temperatura posterior a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0 °C.

Relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR)

La ZSVR se define como la relación entre la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado y la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ($M_w(GPC)$), según las siguientes Ecuaciones (EC) 8 y 9:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} \quad (\text{EC. 8})$$

$$\eta_{0L} = 2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65} \quad (\text{EC. 9})$$

El valor de ZSV se obtiene a partir de la prueba de fluencia a 190 °C mediante el método descrito anteriormente. El valor de $M_w(GPC)$ se determina mediante el método de GPC convencional (Ecuación 5 en la descripción del método de GPC convencional). La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su $M_w(GPC)$ se estableció basándose en una serie de materiales de referencia de polietileno lineales. Se puede encontrar una descripción para la relación ZSV-Mw(GPC) en el procedimiento de ANTEC: Karjala, Teresa P., Samller, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M. Jr., Huang, Joe W. L., Reichel, Kenneth N., "Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins", Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

Análisis dinámico reológico

Para caracterizar el comportamiento reológico de los polímeros de etileno sustancialmente lineales, S. Lai y G. W. Knight introdujeron (ANTEC '93 Proceedings, Insite (TM) Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene &-01efin Copolymers, New Orleans, La., mayo de 1993) una nueva medición reológica, el índice de reología Dow (DRI) que expresa el "tiempo de relajación normalizado como resultado de la ramificación de cadena larga" de un polímero. S. Lai y col.; (ANTEC '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite(TM) Technology Polyolefins (ITP): Unique

structure-Processing Relationships, páginas 1814-1815) definieron el DRI como el grado en que la reología de copolímeros de etileno-octeno conocidos como ITP (Poliolefina de tecnología de Insite de Dow) que incorpora ramificaciones de cadena larga en la cadena principal de polímero se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales que se informa que no tienen ramificaciones de cadena larga (LCB) mediante la siguiente ecuación normalizada:

$$5 \quad DRI = [3650000 X (\tau_0/\eta_0) - 1]/10 \quad (EC. 10)$$

10 en donde τ_0 es el tiempo de relajación característico del material y η_0 es la viscosidad del complejo de velocidad de cizallamiento cero del material. El DRI se calcula mediante el ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad compleja dinámica $\eta^*(\omega)$ frente a la frecuencia aplicada (ω), p. ej., 0,01 - 100 rads/s) como se describe en la patente US- 6,114,486 con la siguiente ecuación cruzada generalizada, es decir,

$$15 \quad \eta^*(\omega) = \eta_0/[1+(\omega \cdot \tau_0)^n] \quad (EC. 11)$$

en donde n es el índice de la ley de potencia del material, $\eta^*(\omega)$ y ω son la viscosidad compleja medida y los datos de frecuencia aplicada, respectivamente.

20 Las mediciones reológicas dinámicas se llevan a cabo, según ASTM D4440, en un reómetro dinámico (p. ej., reómetro ARES de TA Instruments) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión, adecuadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. A continuación, las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Despues de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y el polímero sobrante en la circunferencia de las placas se recorta. Se permiten 10 minutos adicionales para estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya de nuevo a cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras se hayan equilibrado a 190 °C durante aproximadamente 15 minutos y se ejecuten bajo una cobertura de nitrógeno completo.

30 Inicialmente se llevan a cabo dos experimentos de barrido de deformación (SS) a 190 °C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de par que es mayor del 10 % de la escala inferior del transductor, sobre la frecuencia completa (p. ej., 0,01 a 100 rad/s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad del par a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada esté bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de modo que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales al polímero durante la prueba. Además, un experimento de barrido de tiempo (TS) se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s a la deformación seleccionada (según lo determinado por los experimentos SS) para comprobar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

40 Los valores de módulo de almacenamiento (o elástico), módulo de pérdida (o viscoso) (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad compleja (η^*) y tan δ (la relación de módulo de pérdida y módulo de almacenamiento, $G'VG'$) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω) a una temperatura dada (p. ej., 190 °C).

45 Impacto de dardo instrumentado

50 El método de impacto de dardo instrumentado se mide según ASTM D3763 en muestras de placa moldeadas por compresión usando un dispositivo de ensayo de impacto CEAST 9350 de Instron. El ensayo se lleva a cabo utilizando una punta de 12,7 mm de diámetro con cabeza hemisférica. El instrumento está equipado con una cámara ambiental para realizar pruebas a baja o alta temperatura. El tamaño de muestra típico es 100 mm x 100 mm. La velocidad de ensayo estándar es de 200 m/min. El espesor de la placa es de 3,0 mm. El ensayo se realizó a una temperatura de -40 °C.

Índice de amplitud de distribución de comonomeros (CDBI, por sus siglas en inglés)

55 El CDBI50 (índice de amplitud de distribución de la composición) es un parámetro utilizado para caracterizar la distribución de la composición de la resina. Es una medida cuantitativa de la amplitud de la distribución. El CDBI50 se define como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 % (es decir, 50 % en cada lado) del contenido de comonomero molar total medio (Cmed). La composición de Cmed corresponde a la composición en el punto en el que la integral acumulada es igual a 0,5. La diferencia entre los valores de la integral acumulada en la composición de 0,5 Cmed y 1,5 Cmed es el CDBI50 del copolímero. El CDBI50 de una resina se puede determinar utilizando técnicas de separación tales como iCCD, ATREF y CEF. Los valores de CDBI50 se encuentran entre cero y uno, donde los valores más altos indican una distribución de comonomeros estrecha y los valores bajos indican una distribución de comonomeros amplia. Siguiendo un principio similar, el CDBI25 se define como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 25 % del contenido de comonomero molar total medio (Cmed). La diferencia entre los valores de la integral acumulada en la composición de 0,75 Cmed y 1,25 Cmed es el CDBI25 del copolímero.

El CDBI50 se calcula usando la metodología descrita en la patente WO/93/03093, a partir de datos obtenidos de CEF. El CDBI representa una comparación de la distribución de comonómeros en el polímero con respecto a la distribución de comonómeros esperada para una distribución de Bernoullian.

5 Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR)

La ESCR de la resina se midió según ASTM D 1693-13. Las muestras se moldearon por compresión en una placa según el método ASTM D4703-10a (Procedimiento C). Se usó un troquelado para cortar muestras de 38 mm x 13 mm dentro de las 10 horas posteriores a la preparación de las láminas. El espesor de las muestras depende del método de ESCR que se vaya a ejecutar (A o B). Las muestras se sometieron a ensayo con los métodos A y B. En el método A se utilizaron muestras de 3,15 mm de grosor, mientras que en el método B se utilizaron muestras de 1,90 mm de grosor.

15 Para realizar el ensayo, se aplicó una imperfección controlada (muesca) en una superficie de cada muestra. Las 10 muestras se doblaron y se expusieron a la acción de un agente tensoactivo (Igepal® CO-630) a 50 °C. La concentración de tensioactivo fue del 10 % en agua. Se monitorizó el número de muestras que se agrietaron en función del tiempo. Se registraron las roturas, y el resultado, F50, corresponde al tiempo durante el cual se rompieron el 50 % de las muestras (calculado mediante regresión lineal).

20 Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos ilustran características de la presente exposición, pero no pretenden limitar el alcance de la exposición. Los siguientes experimentos analizaron el rendimiento de las realizaciones de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria.

25 Ejemplo 1: Preparación de composiciones de polietileno 1-4

Las composiciones de polietileno 1-4, que se describen según la una o más realizaciones de la descripción detallada, se prepararon mediante un método y utilizando los catalizadores y reactores descritos a continuación.

30 Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente de proceso (Shellsol SBP 100-140) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministró presurizado como un grado de alta pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presurizó mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. El disolvente y la alimentación de comonómero se presurizaron mediante una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes individuales del catalizador se diluyeron manualmente por lotes con disolvente purificado y se presurizaron a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con medidores de flujo másico y se controlaron independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.

40 Se utilizó un sistema de dos reactores en una configuración en serie. Cada reactor de polimerización en solución continua utilizó un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) lleno de líquido, no adiabático, isotérmico y circulante. Fue posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente de catalizador. La corriente de alimentación nueva total a cada reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controló a nivel de temperatura para mantener una fase de solución única haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación nueva se controló de modo que cada inyector recibió la mitad del flujo másico de alimentación nueva total. Los componentes del catalizador se inyectaron en el reactor de polimerización a través de inyectores. La alimentación del catalizador se controló por ordenador para mantener la conversión de cada monómero del reactor en los objetivos especificados. Los componentes del cocatalizador se alimentaron basándose en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente del catalizador primario.

50 El efluente del primer reactor de polimerización (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero) salió del primer reactor y se añadió al segundo reactor.

55 El efluente del segundo reactor entró en una zona donde se desactivó con la adición y la reacción con un reactivo (agua) adecuado. En esta misma ubicación de salida del reactor se añadieron otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de la película como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, tetraquis(metilenos(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato))metano, y tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito).

60 Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entró en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retiró de la corriente no polimérica. La masa fundida de polímero aislada se granuló y se recogió. La corriente no polimérica se retiró del sistema.

65 Los datos de alimentación de corriente del reactor corresponden a los valores de la Tabla 1. Los datos se presentan de modo que se tiene en cuenta la complejidad del sistema de recirculación de disolvente y el sistema de reacción se pueda tratar de forma más sencilla como un diagrama de flujo de un solo paso. La Tabla 2 muestra los catalizadores a los que se hace referencia en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de polimerización de las composiciones de polietileno 1-4.

	Composición de polietileno		Composición de polietileno 1	Composición de polietileno 2	Composición de polietileno 3	Composición de polietileno 4
5	Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble
10	Tipo de comonómero	Tipo	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno
15	Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	6,3	6,2	6,4	6,6
20	Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del primer reactor	g/g	0,1	0,1	0,2	0,1
25	Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	g/g	7,8E-05	6,5E-05	9,8E-05	9,3E-05
30	Temperatura del primer reactor	°C	160,0	160,0	160,0	160,0
35	Presión del primer reactor	Barg	27,0	27,0	27,0	27,0
40	Conversión de etileno del primer reactor	%	93,5	92,2	92,2	90,9
45	Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Componente de catalizador B			
50	Catalizador metálico del primer reactor	Tipo	Zr	Zr	Zr	
55	Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador A	Cocatalizador A	Cocatalizador A	Cocatalizador A
60	Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador B	Cocatalizador B	Cocatalizador B	Cocatalizador B
65	Relación molar de cocatalizador 1 a catalizador del primer reactor (relación de B a metal)	Relación	1,2	1,2	1,2	1,2
	Relación molar de cocatalizador 2 a catalizador del primer reactor (relación de Al a metal)	Relación	50,4	78,7	57,9	57,9
	Tiempo de permanencia del primer reactor	min	10,9	13,8	11,9	11,0
	Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	3,0	3,0	3,0	2,9
	Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del segundo reactor	g/g	0,03	0,05	0,05	0,07
	Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	7,2E-04	7,3E-04	9,7E-04	1,1E-03

	Temperatura del segundo reactor	°C	195,0	195,0	195,0	195,0
5	Presión del segundo reactor	Barg	27,0	27,0	27,0	27,0
10	Conversión de etileno del segundo reactor	%	92,8	91,9	91,9	92,7
15	Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Componente de catalizador E			
20	Catalizador metálico del segundo reactor	Tipo	Zr	Zr	Zr	Zr
25	Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador A	Cocatalizador A	Cocatalizador A	Cocatalizador A
30	Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador B	Cocatalizador B	Cocatalizador B	Cocatalizador B
	Relación molar de cocatalizador 1 a catalizador del segundo reactor (relación de B a metal)	mol/mol	1,2	1,2	1,2	1,2
	Relación molar de cocatalizador 2 a catalizador del segundo reactor (relación de Al a metal)	mol/mol	465,1	451,2	453,3	352,3
	Tiempo de permanencia del segundo reactor	min	5,6	5,9	5,5	5,5
	*disolvente = Shellsol SBP 100-140					

Tabla 2, Componentes de catalizador utilizados,

35	Componente de catalizador B	
40	Componente de catalizador E	
45	Cocatalizador A	
50	Cocatalizador B	Metil aluminoxano modificado
55		
60		
65		

Ejemplo 2: Preparación de la composición de polietileno 5

La composición de polietileno 5, que se describe según la una o más realizaciones de la descripción detallada, se preparó mediante un método y utilizando los catalizadores y los reactores descritos a continuación.

La composición de polietileno 5 se preparó utilizando un aditivo de continuidad (CA-300 de Univation Technologies, LLC, Houston, Texas, EE. UU.), un activador (metilaluminoxano) (MAO), etileno, hexeno, aceite mineral (Sonneborn HYDROBRITE 380 PO White), gas de hidrógeno e ICA (una mezcla que consiste esencialmente en al menos un 95 %, alternativamente, al menos un 98 % de 2-metilbutano (isopentano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) y constituyentes minoritarios que al menos incluyen pentano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)).

El catalizador utilizado fue dimetilo de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (n.º CAS 255885-01-9, que se puede obtener de BOC Sciences, una marca de BOCSCI Inc., Shirley, Nueva York, EE. UU.). Para preparar el sistema de catalizadores secado por pulverización utilizado para producir la composición de polietileno 5, se ajustó un minisecador por pulverización Büchi B-290 contenido en una cámara con guantes con atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 165 °C, y la temperatura de salida se estableció entre 60 °C y 70 °C. Se mezclaron sílice de pirólisis (Cabosil TS-610, 3,2 g), MAO en tolueno (10 % en peso, 21 g) y dimetilo de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (0,11 g) en tolueno (72 g). La mezcla resultante se introdujo en un dispositivo atomizador, produciendo gotículas que a continuación se pusieron en contacto con una corriente de nitrógeno gaseoso caliente para evaporar el líquido a partir de la misma, formando de este modo un polvo. El polvo se separó de la mezcla de gases en un separador ciclónico y el sd-Cat-1 se recogió en forma de polvo (3,81 g) en un recipiente cónico. El sd-Cat-1 se puede alimentar a un reactor de polimerización en fase gaseosa como un polvo seco o como una suspensión en aceite mineral.

Para producir la composición de polietileno 5, el sistema de catalizadores secado por pulverización preparado como se ha descrito anteriormente se alimentó al sd-Cat-1 en forma de polvo seco en un sistema de reactor doble de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado que comprendía dos reactores piloto FB-GPP (primer reactor y segundo reactor) que comprendían lechos de gránulos de polietileno. La polimerización se inició en el primer reactor alimentando continuamente el polvo de catalizador sd-Cat-1 seco, etileno, hexeno e hidrógeno (H_2) al lecho fluidizado de gránulos de polietileno, mientras que también se alimentaba el aditivo de continuidad CA-300 como una solución al 20 % en peso en aceite mineral a una tasa de alimentación de 3 mililitros por hora (ml/hora). Del primer reactor, se produjo y extraído un polímero de polietileno unimodal, que contenía un catalizador activo. El material extraído se transfirió al segundo reactor usando el gas del segundo reactor como medio de transferencia. El etileno, el hexeno y el hidrógeno de alimentación (pero no el sd-Cat-1 fresco) se alimentaron al segundo reactor. Se usaron gases inertes, nitrógeno e isopentano para formar la composición gaseosa restante tanto en el primer como en el segundo reactor. Las propiedades del constituyente de polietileno extraído del primer reactor se midieron directamente en una muestra de resina granulada del constituyente de polietileno que se preparó en el primer reactor antes de que el constituyente de polietileno se transfiriera al segundo reactor. La resina granulada se estabilizó con 2000 ppm en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) antes de las mediciones. Las condiciones de polimerización para el primer y segundo reactor y las propiedades de la resina granulada del primer reactor se presentan en la Tabla 3. El polímero extraído del segundo reactor se mezcló en forma de gránulos con 4950 partes por millón en peso (ppmw) de un aditivo antioxidante y estabilizador de UV, comercializado por Solvay. La combinación se alimentó a un mezclador continuo (LCM-100 de Kobe Steel, Ltd.), que está estrechamente acoplado a una bomba de engranajes y equipado con un dispositivo de filtración de masa fundida y un sistema de granulación subacuático para producir por separado cadenas que se cortan en gránulos. Las propiedades generales de la composición de polietileno 5 se midieron directamente sobre la misma.

Tabla 3. Condiciones de polimerización de la composición de polietileno 5.

	Reactor 1	Reactor 2
Temperatura °C	85	85
Presión, kPa	2055	2362
Parte C2. Presión, kPa	434	1363
Relación molar H ₂ /C ₂	0,00055	0,0009
Relación molar C ₆ /C ₂	0,0070	0,0002
Isopentano (% molar)	10,0	5,0
Tasa de alimentación del catalizador, g/h	7,1	
Tasa de alimentación de CA300 (ml/h)	3,0	
Velocidad de producción (lb/h)	15,5	19,6
Peso del lecho, lb	55,1	66,1

Fraccionamiento	44,2 %	55,8 %
Índice de fusión del primer reactor, I2	0,53	
Densidad del primer reactor	0,918	

Ejemplo 3: Composiciones comparativas A-C

La Tabla 4 identifica las composiciones de polietileno disponibles comercialmente de las composiciones de polietileno comparativas A-C.

Tabla 4. Composiciones de polietileno comparativas disponibles comercialmente.

Composición de polietileno comparativa	Nombre comercial (Compañía de fabricación)
A	SURPASS® RMs245-U(UG) (Nova Chemicals)
B	SURPASS® RMs341-U(UG) (Nova Chemicals)
C	SURPASS® RMs539-U(UG) (Nova Chemicals)

Ejemplo 4: Composiciones comparativas D-F

Las composiciones de polietileno comparativas D-F se prepararon mediante un método y utilizando los catalizadores y reactores que se describen a continuación.

Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho, isopar-E) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministró presurizado como un grado de alta pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presurizó mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. El disolvente y la alimentación de comonómero se presurizaron mediante una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes individuales del catalizador se diluyeron manualmente por lotes con disolvente purificado y se presurizaron a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con medidores de flujo másico y se controlaron independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.

Se utilizó un sistema de dos reactores en una configuración en serie. Cada reactor de polimerización en solución continua consiste en un reactor de bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, que imita un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con eliminación de calor. Era posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes del catalizador. La corriente de alimentación nueva total a cada reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controló a nivel de temperatura para mantener una fase de solución única haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación nueva total a cada reactor de polimerización se injectó en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controló al recibir cada inyector la mitad del flujo másico de alimentación nueva total. Los componentes del catalizador se inyectaron en el reactor de polimerización a través de inyectores. La alimentación del componente de catalizador primario se controló por ordenador para mantener la conversión de cada monómero del reactor en los objetivos especificados. Los componentes del cocatalizador se alimentaron basándose en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente del catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclaron con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido de cada reactor se hizo circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar la mayor parte del calor de reacción, y la temperatura en el lado del refrigerante es responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor la proporcionó una bomba.

En la configuración de reactores en serie doble, el efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero) salió del bucle del primer reactor y se añadió al bucle del segundo reactor.

El efluente del segundo reactor entró en una zona donde se desactiva con la adición de y la reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta misma ubicación de salida del reactor, se añadieron otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de la película como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocincinamato de octadecilo, tetraquis(metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocincinamato))metano, y tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito).

Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entró en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retira de la corriente no polimérica. La masa fundida de polímero aislada se granuló y

se recogió. La corriente no polimérica pasa a través de diversas partes de equipo que separan la mayoría del etileno que se retira del sistema. La mayor parte del disolvente y el comonómero sin reaccionar se recirculó de nuevo en el reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Se purgó una pequeña cantidad de disolvente y comonómero del proceso.

5 Los datos de alimentación de corriente del reactor están en la Tabla 5. Los datos se presentan de modo que se tiene en cuenta la complejidad del sistema de recirculación de disolvente y el sistema de reacción se pueda tratar de forma más sencilla como un diagrama de flujo de un solo paso. La Tabla 6 muestra los catalizadores a los que se hace referencia en la Tabla 5.

10 Tabla 5. Condiciones de polymerización de las composiciones de polietileno comparativas D-E.

Composición de polietileno		Composición de PE comparativa D	Composición de PE comparativa E
Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonómero	Tipo	1-octeno	1-octeno
Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	6,6	5,3
Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del primer reactor	g/g	0,32	0,30
Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	g/g	6,2E-05	5,4E-05
Temperatura del primer reactor	°C	170	175
Presión del primer reactor	Barg	50	50
Conversión de etileno del primer reactor	%	91,0	90,9
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Componente de catalizador 1	Componente de catalizador 1
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 1	Cocatalizador 1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 2	Cocatalizador 2
Catalizador metálico del primer reactor	Tipo	Zr	Zr
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de B con respecto a Zr)	Relación	1,2	1,5
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de Al con respecto a Zr)	Relación	45,0	11,5
Tiempo de permanencia del primer reactor	Min	9,0	8,5
Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	2,5	2,1
Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del segundo reactor	g/g	0,063	0,061
Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	3,1E-04	1,1E-03
Temperatura del segundo reactor	°C	200	200
Presión del segundo reactor	Barg	50	50
Conversión de etileno del segundo reactor	%	88,0	84,2
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Componente de catalizador 2	Componente de catalizador 2
Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 1	Cocatalizador 1
Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 2	Cocatalizador 2
Catalizador metálico del segundo reactor	Tipo	Zr	Zr

5	Relación molar de cocatalizador 1 a catalizador del segundo reactor (relación de B a metal)	Mol/mol	6,7	17,1
	Relación molar de cocatalizador 2 a catalizador del segundo reactor (relación de Al a metal)	Mol/mol	>100,0	>100,0
	Tiempo de permanencia del segundo reactor	Min	5,4	5,7

Tabla 6. Componentes de catalizador utilizados en la síntesis de las composiciones comparativas D-F.

10	Componente de catalizador 1	Circonio, dimetil[[2,2''-[[bis[1-metiletil)germileno]bis(metilenooxi-kO)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1'''-terfenil]-2'-olato-kO]](2-)]
15	Componente de catalizador 2	Circonio, dimetil [[2,27''-[1,3-propanodiilbis(oxi-kO)]bis[3-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]]-5'-(dimetiloctilsilil)-3'-metil-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1]-bifenil]-2-olato-kO]](2-)]-
20	Componente de catalizador 3	Hafnio, [[2',2''-[1,2-ciclohexanodiilbis(metilenoxi-.kappa.O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-.kappa.O]](2-)]dimetil-
25	Cocatalizador 1	Bis(alquil de sebo hidrogenado)methylamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)
30	Cocatalizador 2	Metil aluminoxano modificado
35	Cocatalizador 3	Trietilaluminio

La composición de polietileno comparativa F se preparó mediante un método y utilizando los catalizadores y reactores que se describen a continuación.

Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho, isopar-E) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministró presurizado con un grado de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presurizó mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. El disolvente y la alimentación de comonómero se presurizaron mediante una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes individuales del catalizador se diluyeron manualmente por lotes con disolvente purificado y se presurizaron a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con medidores de flujo másico y se controlaron independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.

Se utilizó un sistema de dos reactores en una configuración en paralelo. Cada reactor de polimerización en solución continua consistía en un reactor de bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, que imitaba un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con eliminación de calor. Era posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes del catalizador. La corriente de alimentación nueva total a cada reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controló a nivel de temperatura para mantener una fase de solución única haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación nueva total a cada reactor de polimerización se injectó en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controló al recibir cada inyector la mitad del flujo másico de alimentación nueva total. Los componentes del catalizador se inyectaron en el reactor de polimerización a través de lanzas de inyección especialmente diseñadas. La alimentación del componente de catalizador primario se controló por ordenador para mantener la conversión de cada monómero del reactor en los objetivos especificados. Los componentes del cocatalizador se alimentaron basándose en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente del catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclaron con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido de cada reactor se hizo circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar la mayor parte del calor de reacción, y la temperatura en el lado del refrigerante es responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor la proporcionó una bomba.

Las corrientes de efluente del primer y segundo reactor de polimerización se combinaron antes de cualquier procesamiento adicional. Este efluente del reactor combinado final entró en una zona donde se desactivó con la adición de y la reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta misma ubicación de salida del reactor, se añadieron otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de la película soplada como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de octadecilo, tetraquis(metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato))metano y tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito).

Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entró en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retiró de la corriente no polimérica. La masa fundida de polímero aislada se granuló y se recogió. La corriente no polimérica pasó a través de diversos equipos que separaron la mayor parte del etileno que se eliminó del sistema. La mayor parte del disolvente y el comonómero sin reaccionar se recirculó

de nuevo en el reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Se purga una pequeña cantidad de disolvente y comonómero del proceso.

Los datos de alimentación de corriente del reactor están en la Tabla 7. Los datos se presentan de tal modo que se tenga en cuenta la complejidad del sistema de reciclaje de disolvente y el sistema de reacción se puede tratar más simplemente que una vez a través del diagrama de flujo. La Tabla 6 muestra los catalizadores a los que se hace referencia en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de polimerización de la composición de polietileno comparativa F.

	Composición de polietileno		Composición de PE comparativa F
10	Configuración del reactor	Tipo	Paralelo doble
15	Tipo de comonómero	Tipo	1-octeno
20	Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	10,4
25	Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del primer reactor	g/g	0,33
30	Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	g/g	6,6E-05
35	Temperatura del primer reactor	°C	160
40	Presión del primer reactor	Barg	50
45	Conversión de etileno del primer reactor	%	90,6
50	Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Componente de catalizador 1
55	Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 1
60	Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 2
65	Catalizador metálico del primer reactor	Tipo	Zr
	Relación molar de cocatalizador 1 a catalizador del primer reactor (relación de B a metal)	Relación	2,0
	Relación molar de cocatalizador 2 a catalizador del primer reactor (relación de Al a metal)	Relación	46,7
	Tiempo de permanencia del primer reactor	Min	7,7
	Relación de flujo mísico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	2,5
	Relación de flujo mísico de etileno / comonómero de alimentación del segundo reactor	g/g	0,048
	Relación de flujo mísico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	4,0E-04
	Temperatura del segundo reactor	°C	195
	Presión del segundo reactor	Barg	50
	Conversión de etileno del segundo reactor	%	93,7
	Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Componente de catalizador 2
	Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 1
	Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 2
	Catalizador metálico del segundo reactor	Tipo	Zr
	Relación molar de cocatalizador 1 a catalizador del segundo reactor (relación de B a metal)	Mol/mol	12,0
	Relación molar de cocatalizador 2 a catalizador del segundo reactor (relación de Al a metal)	Mol/mol	> 100,0

Tiempo de permanencia del segundo reactor	Min	22,9
---	-----	------

Ejemplo 5: Comparación de las composiciones de polietileno 1-5 y las composiciones comparativas A-F

Las propiedades de la comparación de las composiciones de polietileno 1-5 y las composiciones comparativas A-F se midieron y calcularon según los métodos de ensayo descritos en la presente memoria y se presentan en las Tablas 8-10. La Figura 1 representa gráficamente el perfil de elución de la composición de polietileno 1, según una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Tabla 8. Propiedades de las composiciones de polietileno 1-5 y las composiciones comparativas A-F.

	Primera área de fracción de PE (70-97 °C)	Segunda área de fracción de PE (97-110 °C)	Relación entre $Mw_{(ICCD, total)}$ y $Mw_{(ICCD, 70-97 °C)}$	Relación entre la fracción en peso (70-97 °C) y la fracción en peso (97-110 °C)	Fracción en peso (<95 °C) ¹
PE 1	47,0 %	52,2 %	0,77	0,90	41 %
PE 2	43,7 %	56,0 %	0,71	0,78	38 %
PE 3	48,8 %	50,3 %	0,75	0,97	44 %
PE 4	52,3 %	46,9 %	0,74	1,11	45 %
PE 5	52,3 %	46,9 %	0,89	1,12	49 %
PE comp. A	71,7 %	27,5 %	0,93	2,61	33 %
PE comp. B	79,2 %	20,0 %	0,94	3,96	57 %
PE comp. C	83,0 %	16,1 %	0,97	5,14	65 %
PE comp. D	54,6 %	37,7 %	0,74	1,45	56 %
PE comp. E	63,5 %	20,7 %	0,82	3,07	73 %
PE comp. F	53,5 %	40,0 %	0,69	1,34	56 %

Tabla 9. Propiedades de las composiciones de polietileno 1-5 y las composiciones comparativas A-F.

	Densidad (g/cm ³)	MI (g/10 min)	MWD	CDBI50	CDBI25	ZSVR	ESCR F50 (10 %, A) h	IDI * (J)
PE 1	0,948	2,0	2,9	18 %	8 %	1,6	>1.000	32,0
PE 2	0,947	1,8	3,1	20 %	10 %	1,8	>1.000	32,5
PE 3	0,945	4,7	2,8	18 %	8 %	1,4	348	30,2
PE 4	0,947	3,2	3,4	23 %	11 %	N/a	>1.000	30,7
PE 5	0,939	1,5	3,3	13 %	6 %	1,1	>1.000	33,1
PE comp. A	0,945	1,7	3,9	79 %	52 %	1,4	79	32,1
PE comp. B	0,941	3,6	3,2	69 %	36 %	1,3	18	37,5
PE comp. C	0,939	5,2	3,2	59 %	29 %	1,3	17	36,2
PE comp. D	0,928	0,85	3,5	14 %	6 %	1,7	>1.000	41,6
PE comp. E	0,928	0,85	5,0	52 %	31 %	1,9	>1.000	42,8
PE comp. F	0,930	0,50	4,3	11 %	5 %	1,6	>1.000	42,5

¹ Fracción en peso de los componentes que eluyen a una temperatura > 95 °C en un perfil de elución mediante una distribución de la composición de comonomeros (ICCD) mejorada

Tabla 10. Propiedades de las composiciones de polietileno 1-5, composiciones comparativas A-F.

	I₁₀/I₂	M_w(GPC)	M_z(GPC)	M_z(GPC)/M_w(GPC)
5	PE 1	7,9	90.847	223.631
10	PE 2	9,3	94.578	265.831
15	PE 3	7,9	73.944	179.345
20	PE 4	8,8	82.542	231.061
25	PE 5	6,3	103.578	226.765
	PE comp. A	7,1	98.481	284.712
	PE comp. B	7,3	79.241	190.999
	PE comp. C	6,7	70.982	158.253
	PE comp. D	8,7	117.565	333.005
	PE comp. E	7,7	112.320	325.952
	PE comp. F	8,6	129.586	340.548

Resultará evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin abandonar el ámbito de la exposición definida en las reivindicaciones adjuntas. Más específicamente, aunque algunos aspectos de la presente exposición se identifican en la presente memoria como preferidos o particularmente ventajosos, se contempla que la presente exposición no se limita necesariamente a estos aspectos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno que comprende:
 - 5 una primera área de fracción de polietileno definida por un área en el perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de la composición de comonómeros (iCCD) mejorado en un intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C;
 - 10 un primer pico en el intervalo de temperatura de 70 °C a 97 °C en el perfil de elución;
 - 15 una segunda área de fracción de polietileno definida por un área en el perfil de elución en un intervalo de temperatura de 97 °C a 110 °C; y
 - 20 un segundo pico en el intervalo de temperatura de 97 °C a 110 °C en el perfil de elución; y en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,935 g/cm³ a 0,955 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 1,0 g/10 minutos a 10,0 g/10 minutos y en donde la relación entre la primera área de fracción de polietileno y la segunda área de fracción de polietileno es inferior a 2,0;
 - 25 en donde las muestras para la medición de la densidad se preparan según ASTM D4703, y las mediciones de la densidad se realizan, según ASTM D792, método B, en el plazo de una hora desde el prensado de la muestra;
 - 30 en donde el índice de fusión (I_2) de una muestra de polímero se mide según ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y con una carga de 2,16 kg.
2. La composición de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular, expresada como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número ($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$), en el intervalo de 2,0 a 4,5; en donde el $M_{w(GPC)}$ y el $M_{n(GPC)}$ se miden como se describe en la descripción.
3. La composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior, en donde la segunda área de fracción de polietileno puede comprender del 30 % al 80 % del área total del perfil de elución.
4. La composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene un CDBI50 inferior que o igual al 50 %, en donde el CDBI50 se mide como se describe en la descripción.
5. La composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene un peso molecular total determinado por iCCD ($M_{w(iCCD)}$), la primera fracción de polietileno tiene un peso molecular de la primera fracción determinado por iCCD ($M_{w(iCCD, 70^{\circ}C-97^{\circ}C)}$) y la relación entre el peso molecular total ($M_{w(iCCD)}$) y el peso molecular de la primera fracción ($M_{w(iCCD, 70^{\circ}C-97^{\circ}C)}$) es inferior a 0,9, en donde el $M_{w(iCCD)}$ se mide como se describe en la descripción.
6. La composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene una relación de viscosidad de cizallamiento cero inferior a 2,0, en donde la relación de viscosidad de cizallamiento cero se mide como se describe en la descripción.
7. La composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene una ESCR F50 (10 %, A) de más de 300 horas cuando se mide según D1693.
8. Un método para producir un artículo rotomoldeado que comprende la composición de polietileno de cualquier reivindicación anterior.
9. Un artículo rotomoldeado que comprende la composición de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

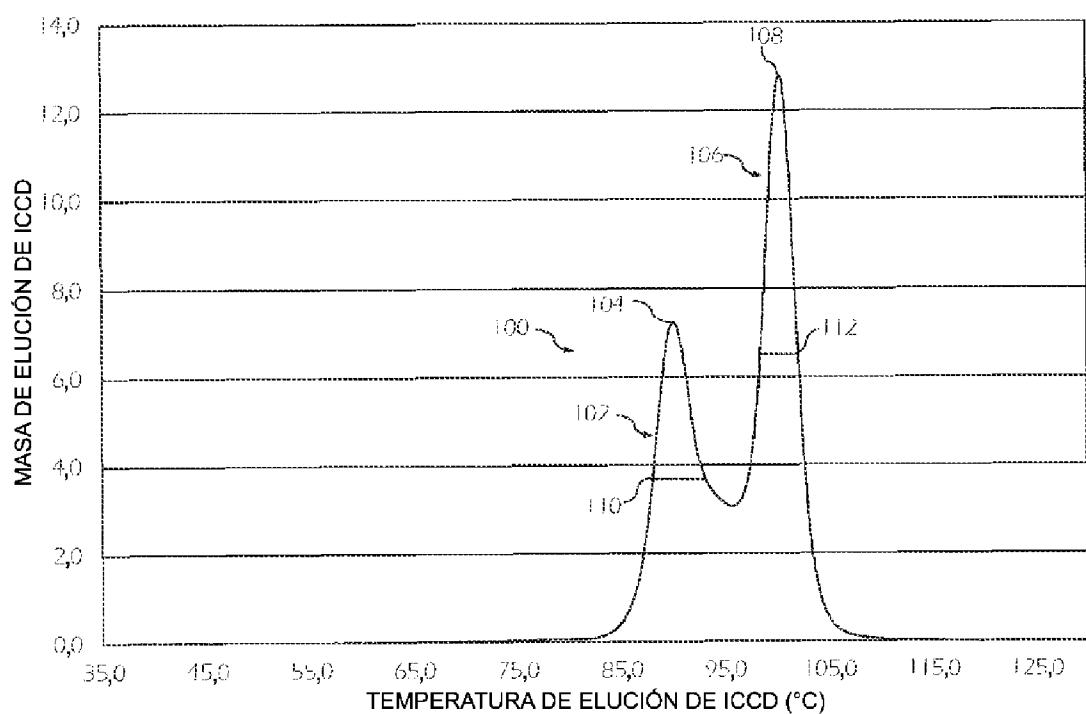


Figura 1