



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 848**

51 Int. Cl.:
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05823734 .8**
96 Fecha de presentación : **18.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1831264**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Propiedades en estado sólido de polietileno preparado con un sistema catalizador basado en tetrahidroindenilo.**

30 Prioridad: **19.11.2004 EP 04105942**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2011

73 Titular/es: **Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Maziers, Eric**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 848 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

Propiedades en estado sólido de polietileno preparado con un sistema catalizador basado en tetrahidroindenilo

La presente invención se refiere al campo de polietileno preparado con un sistema catalizador basado en un componente catalizador de tetrahidroindenilo y a sus propiedades en estado sólido.

5 El rotomoldeo se usa para la fabricación de productos de plástico huecos de simples a complejos. Puede usarse para moldear una diversidad de materiales tales como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, policarbonato o cloruro de polivinilo (PVC). El polietileno (PE) representa más del 80% de los polímeros usados en el mercado del rotomoldeo. Esto se debe a la resistencia excepcional del polietileno a la degradación térmica durante su procesamiento, a su fácil molienda, buena fluidez y propiedades de impacto a baja temperatura.

10 Generalmente se usan en el rotomoldeo polietilenos preparados con un catalizador de Ziegler-Natta, pero son deseables polietilenos producidos por metaloceno debido a que su estrecha distribución de peso molecular permite mejores propiedades de impacto y un tiempo de ciclo más corto en el procesamiento.

15 La mayoría de las resinas de polietileno preparadas con metaloceno disponibles en el mercado (véase ANTEC, vol. 1, 2001) se preparan con un sistema catalizador basado en dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio. Experimentan una escasa estabilidad dimensional, tal como alta contracción y alabeo. También experimentan fluencia o deformación permanente bajo tensión.

20 Godinho y col. (en *Polymers, Rubbers and Composites*, vol 29, nº 7, pág. 316, 2000) han demostrado que para polímeros semicristalinos tales como esferulitas de polietileno de pequeño tamaño equivalentes a una microestructura fina proporciona una estabilidad dimensional mejorada, así como otras propiedades de estado sólido tales como, por ejemplo, una resistencia a impacto mejorada.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar resinas de polietileno que tengan una microestructura fina que pueda adaptarse según las necesidades.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar resinas de polietileno que tengan una contracción reducida.

25 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar resinas de polietileno que tengan un alabeo reducido.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar resinas de polietileno que tengan una alta resistencia a la fluencia.

Otro objetivo adicional más de la presente invención es proporcionar una resina de polietileno que tenga una alta resistencia a impacto.

30 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar una resina de polietileno que tenga una alta resistencia a fisuración por tensión.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar una resina de polietileno que tenga excelentes propiedades de barrera.

35 Por consiguiente, la presente invención desvela el uso de un procedimiento para preparar un homopolímero autonucleante o un copolímero de etileno, que comprende las etapas de:

a) Inyectar en el reactor un sistema catalizador que comprende i) un componente catalizador de metaloceno de fórmula general I



40 en la que (Ind) es un indenilo o un indenilo hidrogenado, sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural entre los dos indenilos para conferir estereorrigidez, que comprende un radical de alquileo C₁-C₄, un germanio de dialquilo o silicio o siloxano, o una fosfina de alquilo o radical amina, estando dicho puente sustituido o no sustituido; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio, ii) un agente activador y iii) opcionalmente un soporte;

b) inyectar en el reactor monómero de etileno a una concentración de al menos el 6,5% en peso,

45 c) inyectar una cantidad de hidrógeno de modo que la relación H₂/C₂ en el suministro sea inferior a 85g/10⁶ g;

d) mantenerlo en condiciones de polimerización a una temperatura de al menos 90 °C;

e) recuperar una resina de polietileno que es adecuada para preparar artículos que tengan propiedades de barrera y de estado sólido excelentes.

Cada compuesto de indenilo o indenilo hidrogenado pueden estar sustituidos de la misma forma o de forma diferente entre sí en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadienilo, el anillo de ciclohexenilo y el puente.

5 Cada sustituyente en el indenilo puede seleccionarse independientemente de los de fórmula XR_v , en la que X se selecciona del Grupo 14 de la Tabla Periódica, oxígeno y nitrógeno, y cada R es igual o diferente y se selecciona de hidrógeno o hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y $v+1$ es la valencia de X. X es preferentemente C. Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos como para afectar a la coordinación del monómero de olefina con el metal M. Los sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo tienen preferentemente R como hidrógeno o CH_3 . Más preferentemente, al menos uno y, más preferentemente, ambos anillos de ciclopentadienilo no están sustituidos.

10 En una realización particularmente preferida, ninguno de los indenilos está sustituido y, más preferentemente, son indenilos hidrogenados no sustituidos.

El sistema catalizador activo usado para polimerizar etileno comprende el componente catalizador descrito anteriormente y un agente activador adecuado que tiene una acción ionizante.

Se conocen bien en la técnica agentes activadores adecuados.

15 Opcionalmente, el componente catalizador puede sostenerse en un soporte.

20 Las condiciones de polimerización necesarias para obtener la resina de polietileno deseada comprenden una alta concentración de etileno, poco o nada de hidrógeno y una baja temperatura de polimerización. La concentración de etileno es de al menos el 6,5% en peso, preferentemente de al menos el 7% en peso. La cantidad de hidrógeno se selecciona para dar una H_2/C_2 en el suministro de como mucho $85 g/10^6 g$, preferentemente de como mucho $60 g/10^6 g$, más preferentemente no hay hidrógeno. La temperatura de polimerización es inferior a $90\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de menos de $88\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de 80 a $85\text{ }^\circ\text{C}$.

25 Las resinas de PE preparadas con el sistema catalizador de metaloceno de la presente invención pueden ser homo- o copolímeros de etileno con densidades que varían de $0,930$ a $0,965\text{ g/cm}^3$. La densidad se mide siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM 1505 a una temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C}$. El índice en estado fundido es típicamente de al menos $0,5$, preferentemente de al menos 3 , según se mide siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1238 bajo una carga de $2,16\text{ kg}$ y a una temperatura de $190\text{ }^\circ\text{C}$. Están caracterizadas por una estrecha distribución de peso molecular, típicamente con un índice de polidispersidad (D) inferior a 3 . El índice de polidispersidad se define como la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w respecto al peso molecular promedio en número M_n . El índice de ramificación de cadena larga (LCBI) es superior a 0 , indicando la presencia de ramificaciones de cadena larga. Se observa sorprendentemente que la ramificación de cadena larga (LCB) inicia un procedimiento de autonucleación. La magnitud de este procedimiento de nucleación aumenta a medida que aumenta la ramificación de cadena larga y la propia LCB puede adaptarse modificando las condiciones de polimerización. Este procedimiento de autonucleación suprime o reduce la necesidad de agentes nucleantes externos para resinas de polietileno.

35 Estas resinas de polietileno pueden usarse para preparar artículos por todos los procedimientos usados generalmente en el campo, tales como, por ejemplo, rotomoldeo, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión. Son particularmente ventajosas en aplicaciones de rotomoldeo.

Los artículos terminados de acuerdo con la presente invención tienen varias propiedades atractivas.

40 - Tienen una microestructura muy fina caracterizada por un diámetro de esferulita promedio menor que el de los preparados con resinas de Ziegler-Natta (ZN) o resinas preparadas con otros sistemas catalizadores de metaloceno. Los copolímeros de etileno obtenidos de acuerdo con la presente invención tienen un tamaño de esferulita típico de menos de $20\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente de menos de $18\text{ }\mu\text{m}$.

- Tienen propiedades excelentes en el estado sólido, tales como

- 45 i) propiedades mecánicas,
ii) propiedades de barrera,
iii) estabilidad dimensional.

Las propiedades de barrera de los artículos preparados con las resinas de acuerdo con la invención son de menos de 1 g/día , preferentemente de menos de $0,5\text{ g/día}$.

Estas propiedades se ilustrarán por medio de ejemplos.

50 **Lista de figuras**

Las Figuras 1A a 1J representan la microestructura medida en frascos de rotomoldeo de 700 ml preparados

respectivamente con las resinas R1 a R10.

La Figura 2 representa la deformación real expresada en cm en función del tiempo expresado en semanas para las resinas R7, R8 y R9. En esta figura, la estrella para la resina R8 indica rotura.

5 La Figura 3 representa la deformación real expresada en cm en función del tiempo expresado en semanas para las resinas R3, R4 y R6.

La Figura 4 representa la deformación longitudinal real expresada en mm en función del tiempo expresado en segundos en ensayos de fluencia a tracción llevados a cabo a una temperatura de 80° C con tensiones aplicadas de 14 a 18 MPa en partes rotomoldeadas preparadas respectivamente con las resinas R4 y R6.

10 La Figura 5 representa la deformación longitudinal real expresada en mm en función del tiempo expresado en segundos en ensayos de fluencia a tracción llevados a cabo a temperatura ambiente con una tensión aplicada de 16 MPa en partes rotomoldeadas preparadas respectivamente con las resina R3 y R6.

La Figura 6 representa el índice de ramificación larga LCBI en función del tamaño de esferulita expresado en μm .

La Figura 7 representa el tamaño de esferulita expresado en μm en función del índice en estado fundido MI2 expresado en dg/min.

15 La Figura 8 representa el LCBI en función del índice en estado fundido MI2 expresado en dg/min.

Las Figuras 9a, 9b y 9c representan las curvas de carga-desplazamiento a una temperatura de -40 °C para artículos rotomoldeados de 4,5 mm de espesor preparados respectivamente con las resinas R6, R3 y R4. La carga se expresa en Newtons y el desplazamiento en mm.

Ejemplos

20 Se han usado varias resinas de polietileno para preparar respectivamente

- frascos rotomoldeados de 700 mm, usando un molde patentado;
- frascos rotomoldeados de 10 l, usando un molde patentado;
- tanques;
- tubos de 32 mm de diámetro, usando un molde patentado;

25 - muestras moldeadas; y
- muestras en polvo

La resina R1 es una resina de PE de Ziegler-Natta (ZN) comercializada por Exxon Mobill Chemicals bajo el nombre de LX0210.

La resina R2 es una resina de PE de ZN comercializada por Matrix bajo el nombre N307.

30 La resina R3 es una resina de PE de ZN comercializada por Dow Chemicals bajo el nombre NG2432.

La resina R4 es una resina de PE preparada con metaloceno comercializada por Borealis bajo el nombre RM7402. La resina R5 es una resina de PE de ZN comercializada por Borealis bajo el nombre RG7403.

La resina R6 es un resina de acuerdo con la presente invención preparada con un sistema catalizador basado en bis(tetrahidroindenilo) de puente.

35 La resina R7 es un PE preparado con metaloceno comercializado por Borealis bajo el nombre RM8403.

La resina R8 es una resina de PE de ZN comercializada por Dow Chemicals bajo el nombre NG2431.

La resina R9 es una resina de acuerdo con la presente invención preparada con un sistema catalizador basado en bis(tetrahidroindenilo) de puente.

40 La resina R10 es una resina de acuerdo con la presente invención preparada con un sistema catalizador basado en bis(tetrahidroindenilo) de puente.

La resina R11 es un homopolímero de etileno de acuerdo con la presente invención preparado con un sistema catalizador basado en bis(tetrahidroindenilo) de puente.

Sus propiedades se resumen en la Tabla I.

TABLA I

	MI2 Dg/min	Densidad g/cc	Tm °C	LCBI	Tamaño de esferulita µm
R1	4,15	0,941	127,5	0	27,55
R2	3,77	0,941	126,5	0	21,48
R3	3,64	0,940	127	0	20,18
R4	3,98	0,940	127,5	0	19,82
R5	3,83	0,944	127,5	0	20,81
R6	3,8	0,940	126	0,6	14,4
R7	6	0,934		0	37,6
R8	7	0,935		0	30,7
R9	8	0,934		0,3	16
R10	0,9	0,934		1,6	8
R11	7,39	0,960	137	0,14	22*
* Debe señalarse que el tamaño de la esferulita aumenta a medida que aumenta la densidad y que, para la densidad de 0,960 g/cc de resina R11, el tamaño de esferulita observado es extremadamente pequeño.					

El índice de flujo en estado fundido MI2 se midió siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1238 bajo una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 190 °C. La densidad se midió siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1505 a una temperatura de 23 °C.

- 5 El tamaño de la esferulita se mide por dispersión de luz en ángulo pequeño (SALS). Cuando un haz de luz pasa a través de un corte fino de un polímero semicristalino que está situado entre dos polarizadores cruzados, las esferulitas del polímero difunden la luz y se proyecta un patrón de cuatro hojas sobre una pantalla situada después del segundo polarizador. El tamaño del patrón está inversamente relacionado con el diámetro de la esferulita y puede usarse para su determinación.
- 10 Se llevan a cabo análisis de rigidez de la forma siguiente.
El módulo de Young se midió en muestras moldeadas por compresión siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 790 en las muestras R3 y R6 que tenían una densidad idéntica. El módulo de Young de la resina R6 era superior que el de la resina de la técnica anterior R3, con valores respectivamente de 575 MPa para la resina R3 y de 615 MPa para la resina R6.
- 15 El análisis dinámico reológico en modo de torsión se llevó a cabo en muestras de polvo para las resinas R3 y R6, y en modo de tracción para las resinas R1, R3, R4, R5 y R6. El módulo elástico E' (modo de tracción) de las resinas de acuerdo con la presente invención tenía un valor superior al de todas las resinas de la técnica anterior a lo largo de todo el intervalo de temperaturas ensayadas.
Las mediciones del análisis mecánico dinámico se llevaron a cabo en frascos rotomoldeados de 700 ml preparados con una temperatura interna del aire máxima (PIAT) de 230 °C. Se llevaron a cabo ensayos de compresión para determinar la fuerza necesaria para conseguir un desplazamiento de 5 mm y la fuerza máxima para varias resinas. Las resinas de acuerdo con la presente invención superaban a todas las demás resinas.
- 20 Se llevaron a cabo análisis de tracción en tanques rotomoldeados usando los procedimientos del ensayo convencional ISO R527/muestra de tipo 5, a una temperatura de 23 °C y a una velocidad de estiramiento de 100 mm/min. La resina R6 tenía un comportamiento similar o ligeramente mejor que el de las resinas de la técnica anterior para el límite elástico, el módulo de Young y el alargamiento a rotura.
- 25 La resistencia al impacto se ensayó por el procedimiento de peso descendente en tanques rotomoldeados y mediante el ensayo de caída en frascos rotomoldeados de 10 l que tenían un espesor de pared de 6 mm.
- 30 Las resinas de acuerdo con la presente invención eran todas menos quebradizas que las resinas de la técnica anterior.

El ensayo de caída se llevó a cabo a una temperatura de -18 °C en frascos rotomoldeados de 10 l que tenían un espesor de pared de 6 mm y preparados con un molde patentado. Los frascos se dejaron caer desde alturas crecientes hasta que se producía la rotura.

La resina de la técnica anterior R1 se rompía a una altura de 1,5 m.

5 La resina de la técnica anterior R4 se rompía a una altura de 2 m.

La resina de la técnica anterior R5 se rompía a una altura de 6 m.

La resina R6 de acuerdo con la presente invención no se rompía hasta una altura de 6,5 m, tanto a una temperatura de -18 °C como a una temperatura de -40 °C.

10 Todas las resinas se ensayaron también para determinar el apilamiento en frascos rotomoldeados de 700 ml, preparados con un molde patentado, rellenos con agente humectante (Huperol al 5% en agua) y puestos bajo una carga de 35 kg. La altura de los frascos se midió antes de la carga y después a intervalos de tiempos diferentes después de la carga. Los resultados se resumen en la Tabla II.

TABLA II

Resina	Peso del frasco (g)	Altura del frasco (mm)						
		t = 0	t = 24 h	t = 72 h	t = 1 sem	t = 2 sem	t = 5 sem	t = 8 sem
R2	78,95	212	208	198,5	roto	-	-	-
R3	79,2	212,25	209,75	204,25	203,25	201	roto	-
R4	78,825	212	209	203,75	204	204	roto	-
R5	78,55	212	208,5	roto	-	-	-	-
R6	78,65	211	208,5	201,5	199,75	200	201	roto

15 En esta tabla, el término "roto" se refiere a que al menos el 50% de las muestras ensayadas se rompían durante el ensayo.

De la Tabla II se desprende que la resina de polietileno de la presente invención muestra un rendimiento excelente en el ensayo de apilamiento.

20 El ensayo de apilamiento realizado a una temperatura de 40 °C en frascos rotomoldeados de 700 ml que tenían un espesor de pared de 2,5 mm, preparados con las resinas R7, R8 y R9 con un molde patentado, rellenos con un agente humectante (Huperol al 5% en agua) y puestos bajo una carga de 40 kg se muestra en la Figura 2, que representa la deflexión expresada en cm en función del tiempo expresado en días.

25 El ensayo de apilamiento realizado a una temperatura de 40 °C en frascos rotomoldeados de 700 ml que tenían un espesor de pared de 1,5 mm, preparados con las resinas R3, R4 y R6 con un molde patentado, rellenos con HNO₃ (55%) y puestos bajo una carga de 35 kg se muestra en la Figura 3, que representa la deflexión expresada en cm en función del tiempo expresado en días.

30 Los ensayos de resistencia a fisuración por tensión ambiental (ESCR de frasco) se realizaron en frascos rotomoldeados de 700 ml que tenían un espesor de pared de 1,5 mm, preparados con un molde patentado y rellenos con una solución de AntaroX al 10%. Se sometieron a una fuerza de 6 Newtons por cm² a una temperatura de 60 °C. La resina de acuerdo con la presente invención superaba a todas las demás resinas como puede observarse en la Tabla III.

TABLA III

Resina	R1	R3	R4	R5	R6
ESCR (h)	26	40	48	19	54

35 También se llevaron a cabo ensayos de fluencia. Los resultados para la deformación longitudinal real en función del tiempo para tubos sometidos a una fluencia por tracción de 16 MPa a temperatura ambiente se muestran en la Figura 4 para las resinas R8 y R9, y en la Figura 5 para las resinas R3 y R6. Muestran el comportamiento mejorado de las resinas R9 y R6 de acuerdo con la presente invención.

Se llevaron a cabo ensayos de presión en tuberías rotomoldeadas que tenían un diámetro de 32 mm y un espesor de pared de 3 mm. Se sometieron a una presión de 3,5 MPa a una temperatura de 80 °C. La resina de la técnica anterior R3 se rompía después de un periodo de tiempo de 50 horas en comparación con la resina R6 de acuerdo

con la presente invención, que se rompía después de un periodo de tiempo de 400 horas.

Se estudiaron las propiedades de barrera en frascos de 10 l rotomoldeados que tenían un espesor de pared de 6 mm y preparados con un molde patentado. Se rellenaron con combustible (CEC RF08-A-85 de acuerdo con la norma patrón ECE34 - anexo 5) a una temperatura de 40 °C. Los resultados para la permeabilidad al combustible, expresados en g/día, presentados en la Tabla IV muestran claramente las propiedades de barrera excepcionales de las resinas R6 y R11.

5

TABLA IV

Resina	R2	R3	R4	R5	R6	R11
Permeabilidad (g/día)	2,6	1,17	0,771	2,1	0,457	0,097

Puede observarse que las resinas de acuerdo con la presente invención superan claramente a todas las resinas de la técnica anterior con permeabilidades inferiores a 0,5 g/día.

10 Además, y muy al contrario que las resinas de la técnica anterior, se observaron correlaciones claras entre el índice de ramificación de cadena larga LCBI, el tamaño de esferulita y el índice en estado fundido. Este comportamiento se resume respectivamente en las Figuras 6 a 8. La Figura 6 muestra una correlación lineal entre el LCBI y el tamaño de la esferulita. El tamaño de la esferulita disminuía linealmente a medida que aumentaba el LCBI para las resinas R6, R9 y R10, mientras que permanecía sin cambios para las resinas de la técnica anterior. La Figura 7 muestra una correlación entre el LCBI y el índice en estado fundido MI2 para las resinas de acuerdo con la presente invención. El índice en estado fundido aumentaba a medida que disminuía el LCBI. En las resinas de la presente invención, el contenido de LCB podía adaptarse por lo tanto modificando el índice en estado fundido. La Figura 8 muestra una correlación lineal entre el índice en estado fundido y el tamaño de la esferulita. El índice en estado fundido aumentaba linealmente a medida que aumentaba el tamaño de la esferulita.

15

20 Se realizaron ensayos de impacto en artículos rotomoldeados preparados respectivamente con la resina R6 de acuerdo con la presente invención, y las resinas R3 y R4 empleadas habitualmente en el campo. Los ensayos se realizaron siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ISO 6603-2, respectivamente a temperaturas de 20 °C, -20 °C y -40 °C, y sobre muestras que tenían un espesor de 4,5 y 6 mm. Los resultados se muestran en la Tabla V.

25 **TABLA V**

Resina	Espesor (mm)	Temperatura (°C)	Carga máxima (kN)	Energía máxima (J)	Energía total (J)	
R6	4,5	20	5,47	44,5	129,9	
R3			5,5	46,7	104,9	
R4			5,89	48,9	89,7	
R6	6,0		8,6	102,5	252,8	
R3			6,62	55,9	118,6	
R4			8,81	90,1	279,5	
R6	4,5		-20	7,32	63,2	188,6
R3				4,43	16,8	25,7
R4				5,94	31,8	74,0
R6	6,0	11,13		127,5	314,5	
R3		4,74		15,1	25,2	
R4		11,2		113,1	295	
R6	4,5	-40		7,99	66,1	178,4
R3				2,38	4,3	11,7
R4				6,38	31,8	58,4
R6	6,0		12,11	125,2	334,3	

R3			4,04	7,7	14,8
R4			10,46	92,4	235,5

La resina R6 de acuerdo con la presente invención supera a las demás resinas a todas las temperaturas ensayadas.

Las curvas de carga-desplazamiento a una temperatura de -40 °C se presentan en las Figuras 9a, 9b y 9c para las muestras rotomoldeadas de 4,5 mm preparadas respectivamente con las resinas R6, R3 y R4.

- 5 La resina R6 muestra un comportamiento dúctil puro a todas las temperaturas ensayadas, al contrario que las demás resinas ensayadas.

Además, también se llevó a cabo un ensayo de impacto de peso descendente a una temperatura de -20 °C en frascos rotomoldeados de 10 litros que tenían un espesor de pared de 6 mm y preparados con resina R11. Todos los frascos tenían un comportamiento completamente dúctil y los resultados del impacto se resumen en la Tabla VI.

TABLA VI

Energía total J	Velocidad m/s	Energía máxima J
107,03	3,34	66,2
126,03	3,09	68,44
72,15	3,73	37,44
119,97	3,17	81,02
94,76	3,48	61,65

- 10 Todos los artículos preparados de acuerdo con la presente invención tenían también propiedades ópticas excelentes.

En conclusión, para todos los ensayos realizados, la resina de polietileno de acuerdo con la presente invención demostró ser al menos tan buena como, y en la mayoría de los casos mucho mejor que, todas las resinas de la técnica anterior.

- 15 Las mismas conclusiones son aplicables a artículos preparados usando otros procedimientos distintos del rotomoldeo tales como, por ejemplo, extrusión, moldeo por inyección, moldeo en hueco o termoformado.

REIVINDICACIONES

1. Uso para preparar un homopolímero autonucleante o copolímero de etileno de un sistema catalizador, que consiste en

a) un componente catalizador de metalloceno de fórmula general I



en la que (Ind) es un indenilo o un indenilo hidrogenado, sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural entre los dos indenilos para conferir estereorrigidez, que comprende un radical de alquileo C₁-C₄, un germanio de dialquilo o silicio o siloxano, o una fosfina de alquilo o un radical amina, estando dicho puente sustituido o no sustituido; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio,

10

b) un agente activador y

c) opcionalmente un soporte;

en el que

- el monómero de etileno se mantiene en el reactor a una concentración de al menos el 6,5% en peso;

15

- la cantidad de hidrógeno es tal que la relación H₂/C₂ en el suministro es inferior a 85 g/10⁶ g; y

- la temperatura de polimerización es inferior a 90 °C.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el componente de metalloceno no está sustituido ninguno de los dos indenilos.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que ambos indenilos no sustituidos son tetrahidroindenilos.

20

4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la concentración de etileno en el reactor de polimerización es superior al 7% en peso.

5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de hidrógeno en el reactor de polimerización se selecciona para dar una relación C₂/H₂ inferior a 60 g/10⁶ g.

25

6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de polimerización es inferior a 88 °C.

7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para producir artículos terminados que tengan propiedades de barrera y de estado sólido excelentes por rotomoldeo, moldeo por inyección, extrusión, termoformado o moldeo en hueco.

30

8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para preparar artículos rotomoldeados que tengan una permeabilidad de menos de 1g/día.

FIGURA 1A

R1 : LX0210

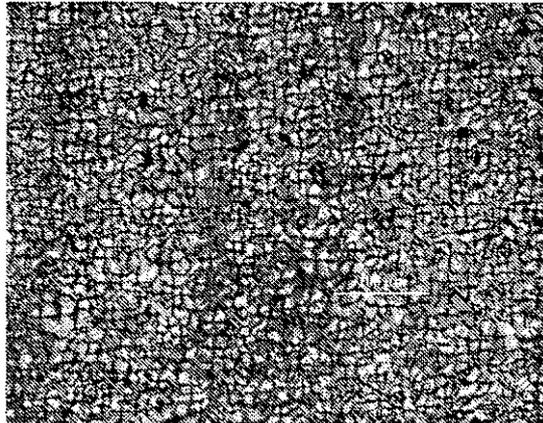


FIGURA 1B

R2 : N307

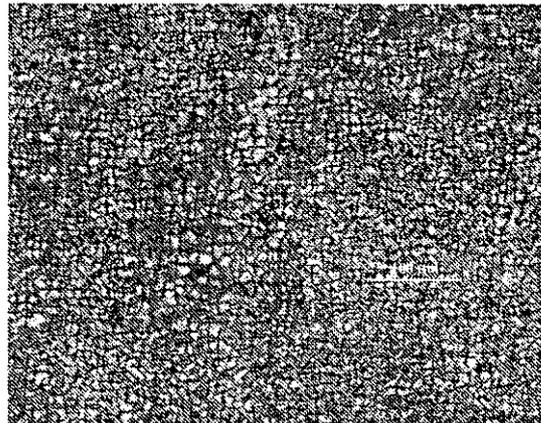


FIGURA 1C

R3 : NG2432

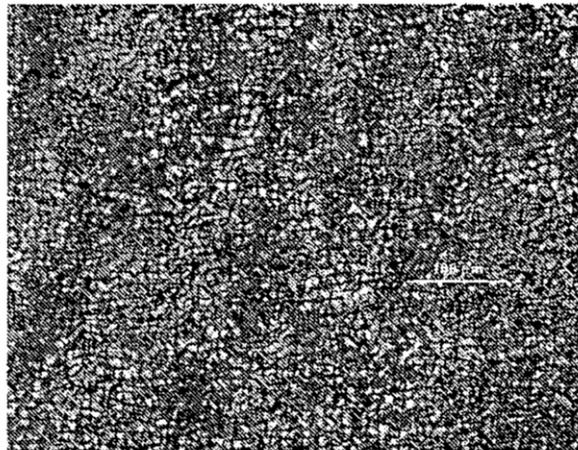


FIGURA 1D

R4 : RM7402

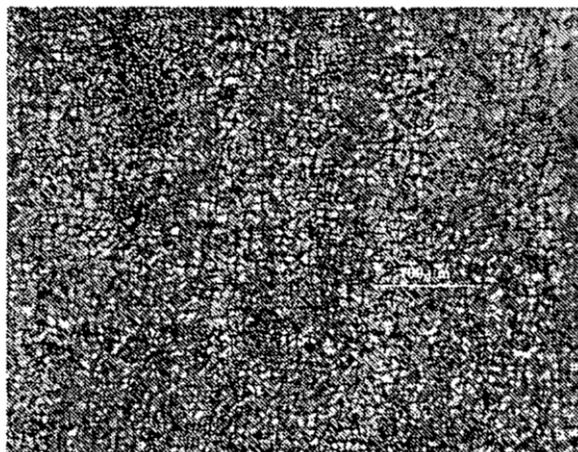


FIGURA 1E

R5 : RG7403

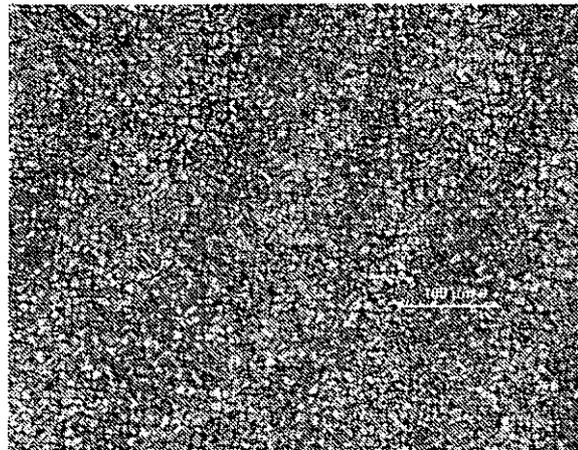


FIGURA 1F

R6

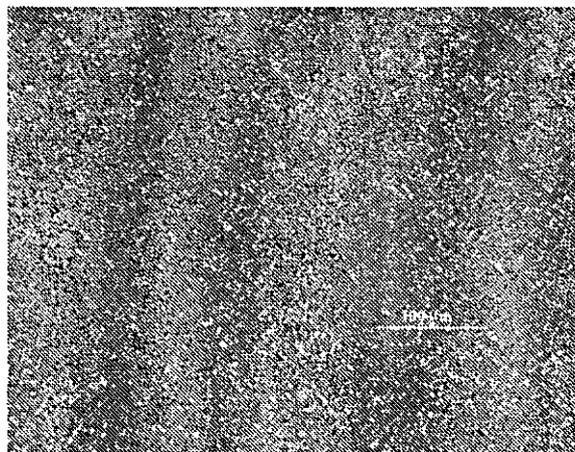


FIGURA 1G

R 7 : Borealis RM 8403

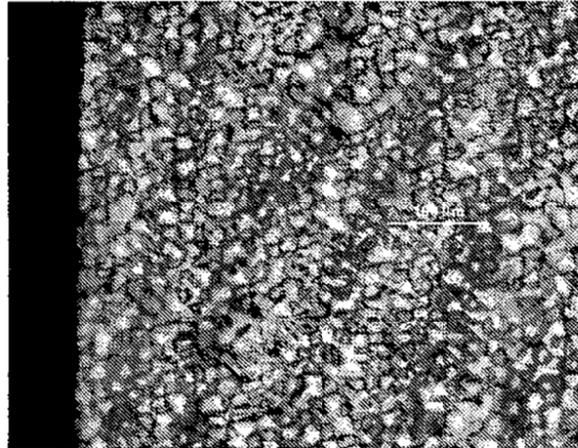


FIGURA 1H

R8 :Dowlex 2431

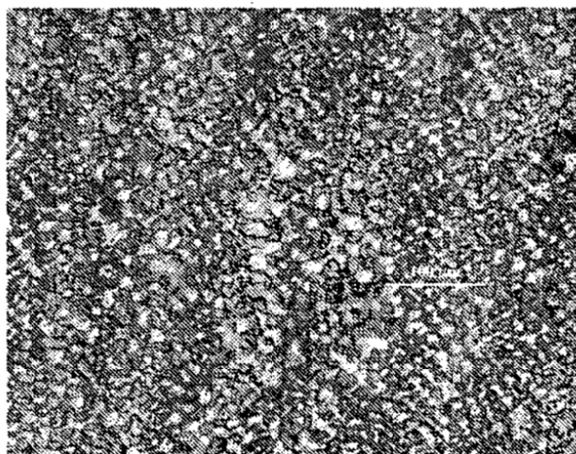


FIGURA 1I

R9

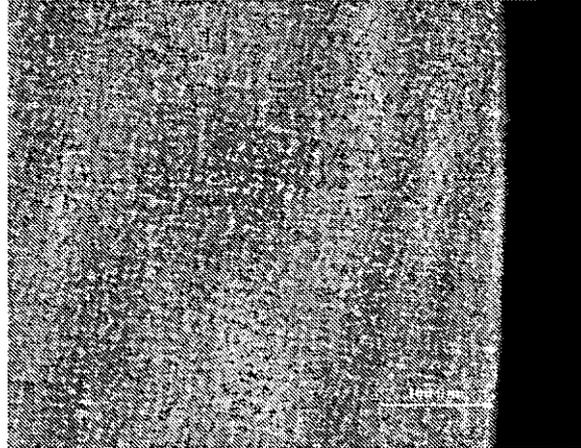


FIGURA 1J

R10 : moldeo 210 °c

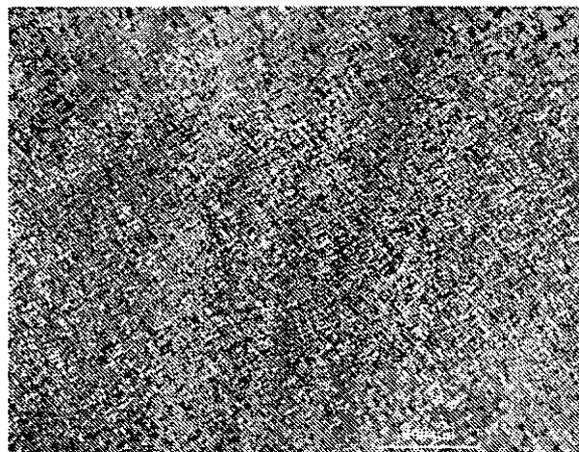


FIGURA 2

Ensayo de apilamiento con solución humectante

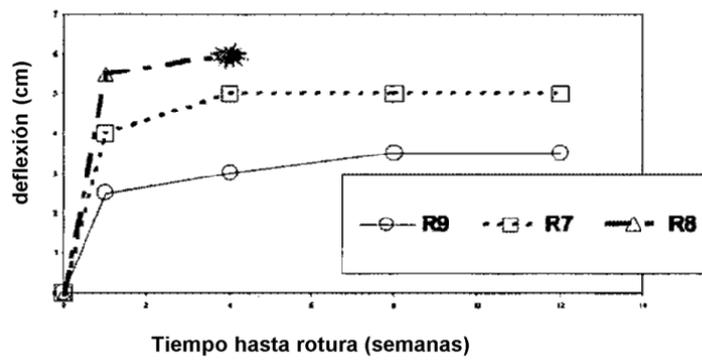


FIGURA 3

Ensayo de apilamiento con HNO3 (55%)

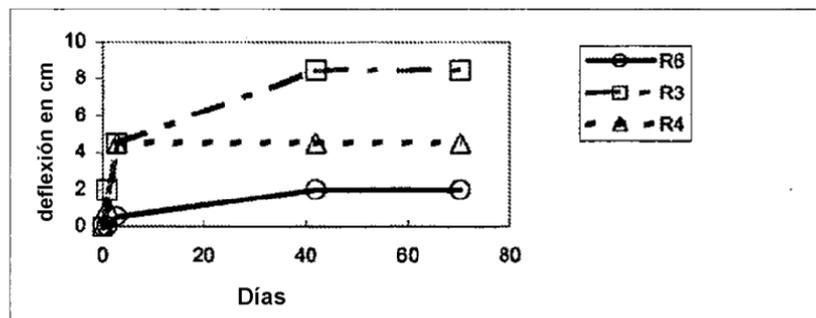
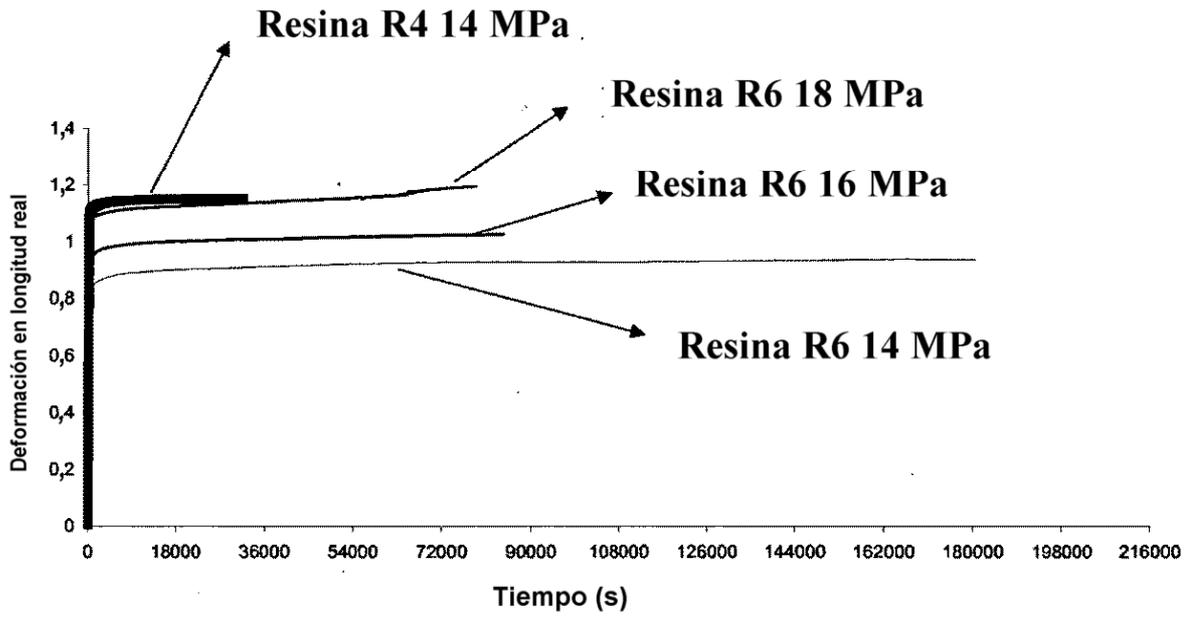


FIGURA 4



**Ensayo de Fluencia: Fluencia (deformación real)
en vídeo, tensión aplicada 16 MPa**

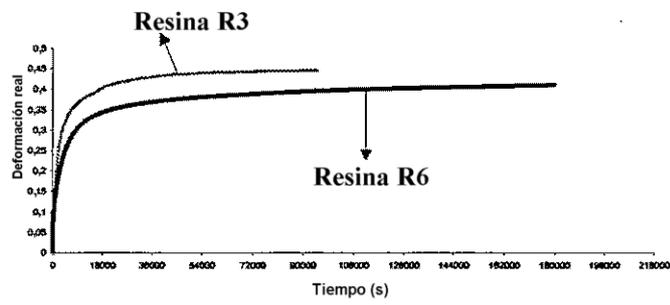


FIGURA 6

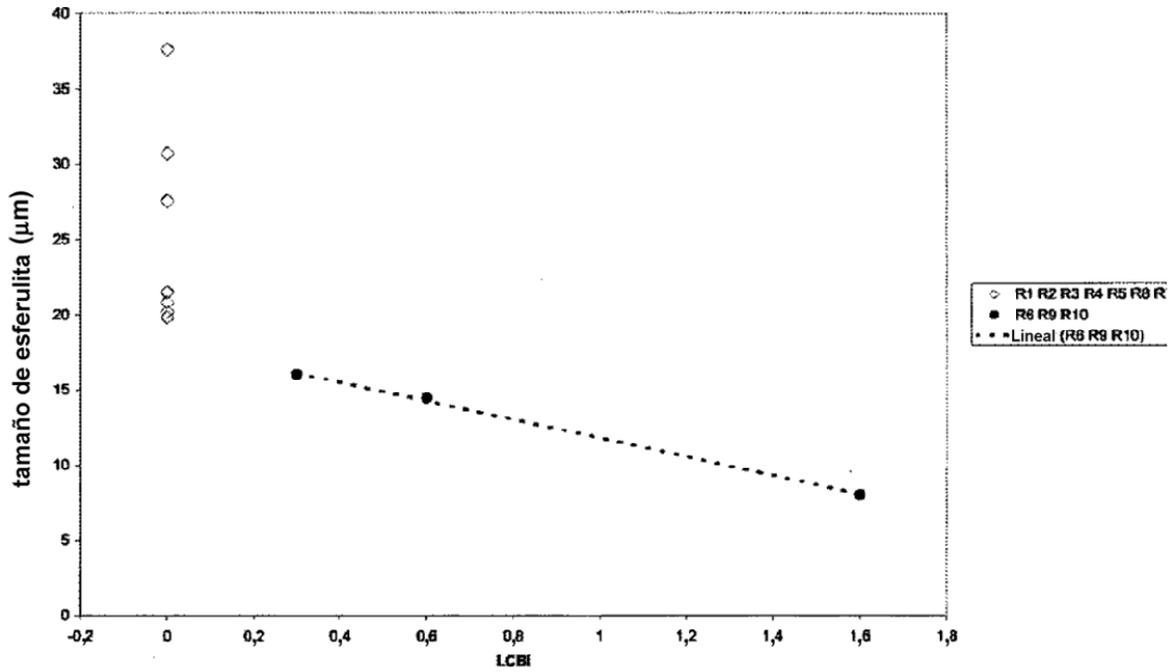


FIGURA 7

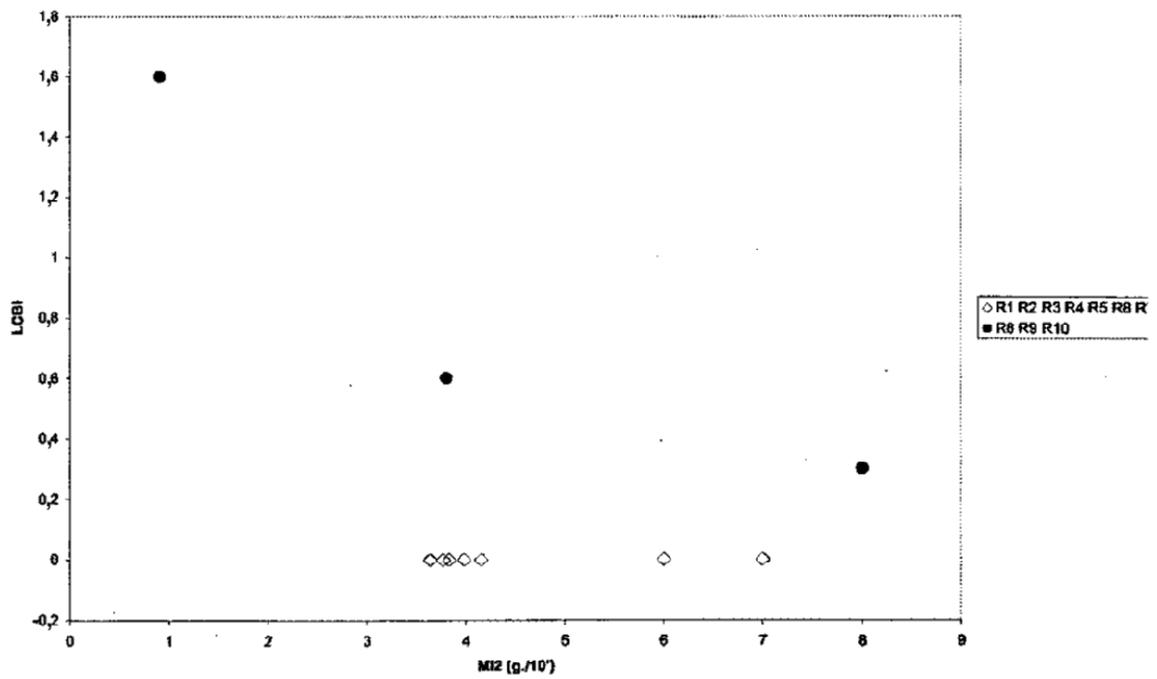
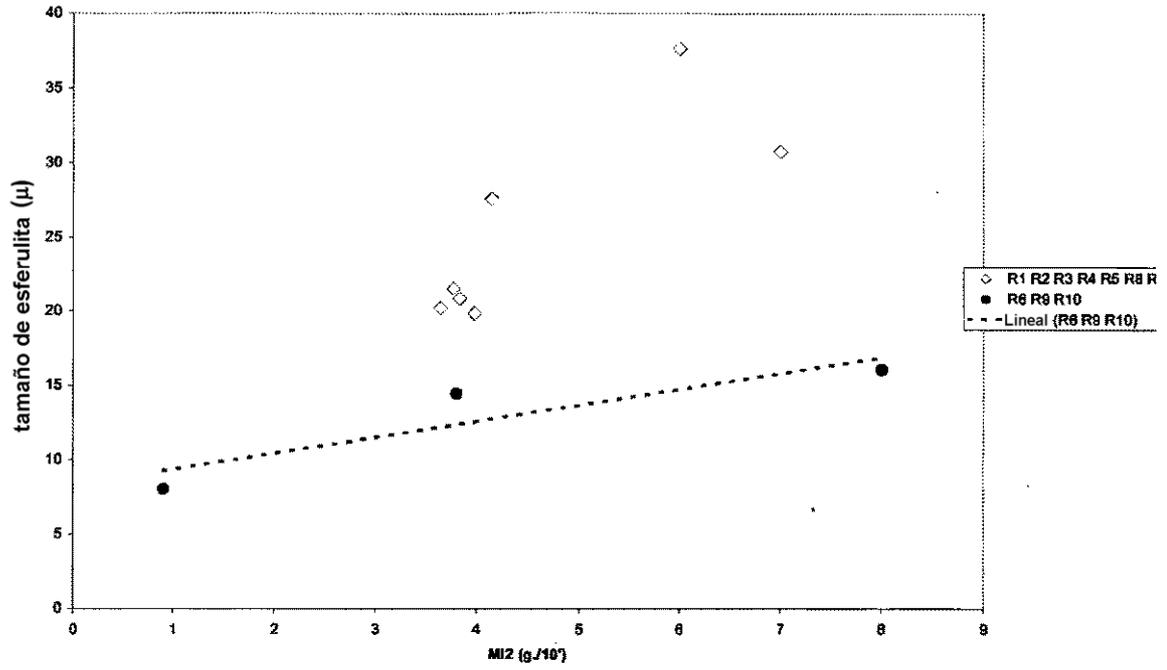


FIGURA 8



CURVA DE CARGA - DESPLAZAMIENTO para **R6** 4,5 mm -40°C

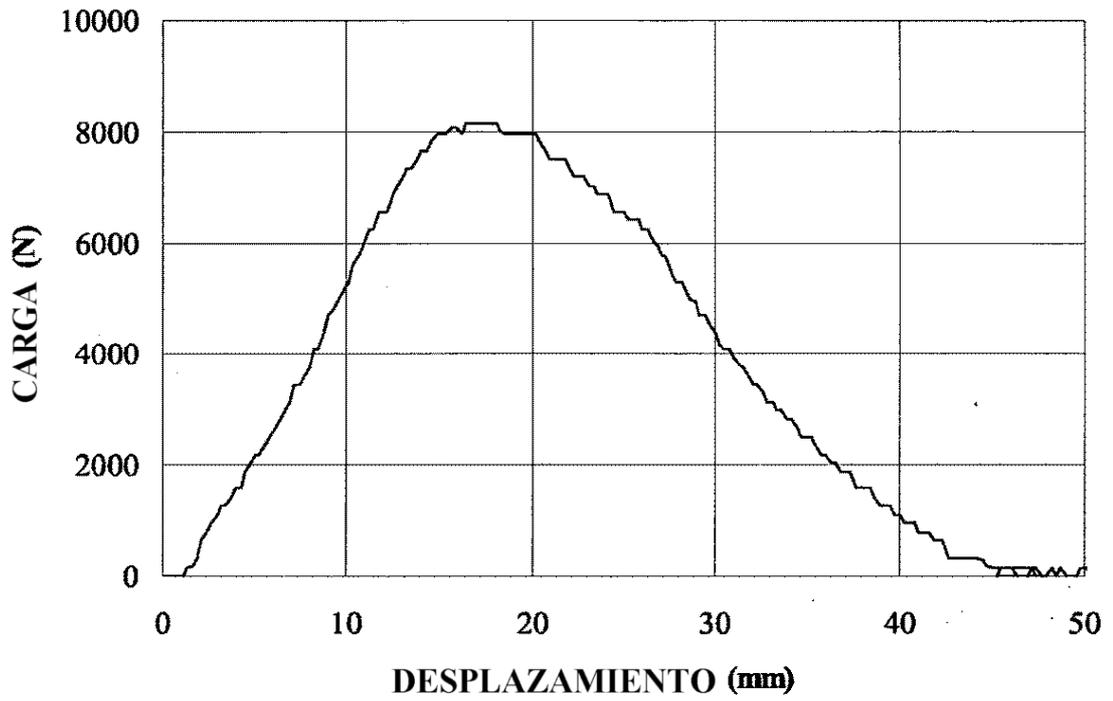


Figura 9a

CURVA DE CARGA - DESPLAZAMIENTO para **R3** 4,5 mm -40°C

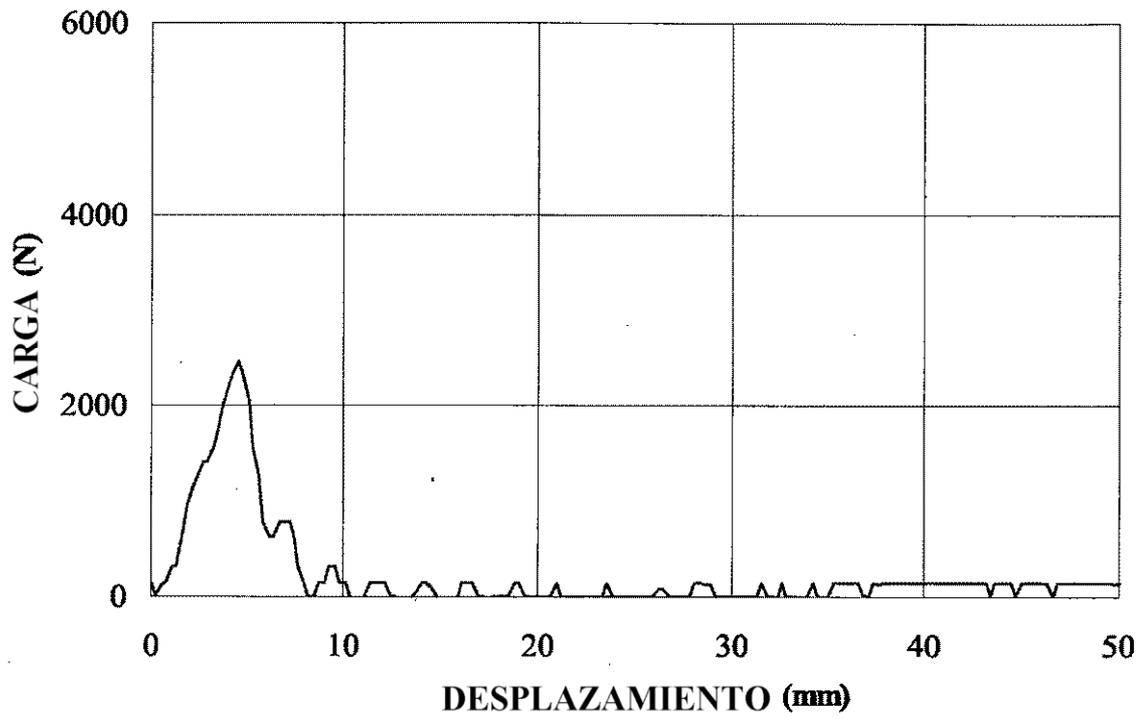


Figura 9b

CURVA DE CARGA - DESPLAZAMIENTO para **R4** 4,5 mm -40°C

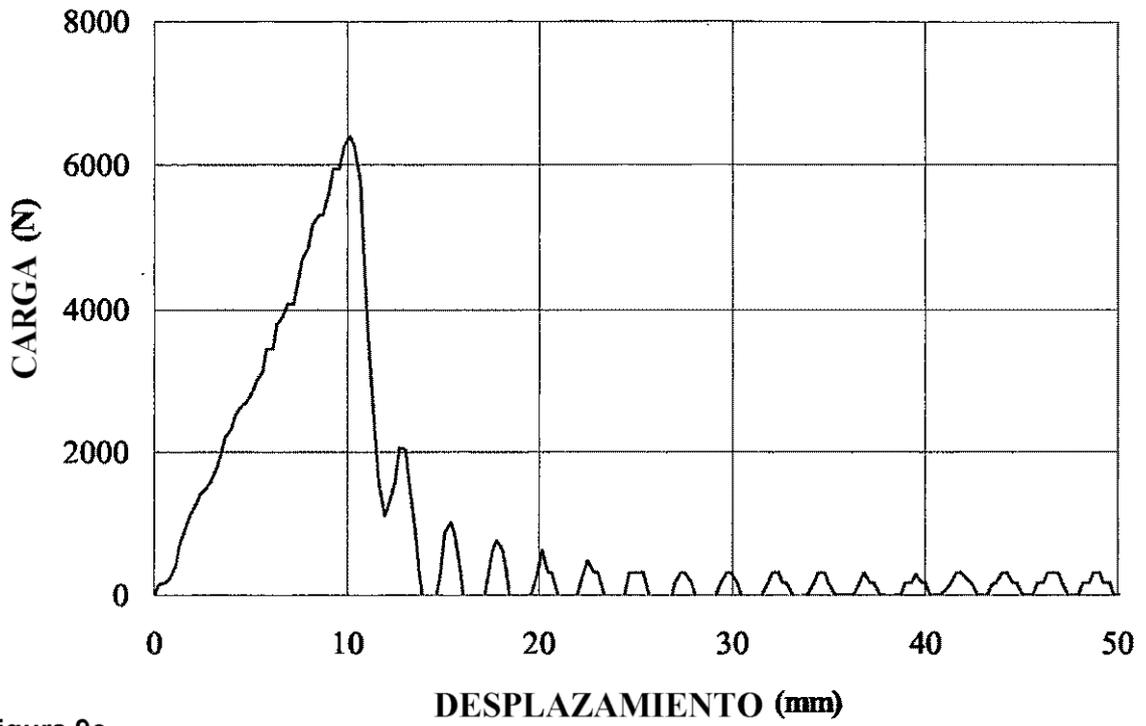


Figura 9c