(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 529 033**

(51) Int. CI.:

B29C 41/04 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2003 E 03729978 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 1499648**

(54) Título: **Uso de polietileno para preparación de artículos rotomoldeados**

(30) Prioridad:

26.04.2002 EP 02076658
15.10.2002 EP 02079264
12.12.2002 EP 02027878

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2015

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

MAZIERS, ERIC

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Uso de polietileno para preparación de artículos rotomoldeados

La presente invención se refiere a artículos rotomoldeados que tienen contracción y deformación reducidas y se preparan a partir de polietileno polimerizado con un catalizador de tetrahidroindenilo.

El polietileno representa más del 80 % de los polímeros usados en el mercado de las piezas rotomoldeadas. Esto es debido a la excelente resistencia del polietileno a la degradación térmica durante el procesamiento, a su fácil molido, su buena fluidez y sus propiedades de resistencia al impacto a temperatura baja.

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 polietileno, polipropileno, policarbonato o PVC. Se usa preferentemente polietileno lineal de baja densidad tal como se divulga en "Some new results on rotational molding of metallocene polyethyles" por D. Annechini, E. Takacs y J. Vlachopoulos en ANTEC, vol. 1, 2001.

Los polietilenos preparados con un catalizador de Ziegler-Natta se usan generalmente en rotomoldeo, pero son deseables polietilenos producidos con metaloceno, debido a que su distribución molecular estrecha permite unas mejores propiedades de resistencia al impacto y tiempos de ciclo más cortos en el procesamiento.

Los polietilenos producidos con metaloceno de la técnica anterior (véase ANTEC, vol. 1, 2001) padecen de contracción y deformación elevadas.

También pueden usarse composiciones plastoelastoméricas, tal como se divulgan en el documento US-5.457.159 en rotomoldeo, pero requieren etapas de procesamiento complejas de mezclado y vulcanización.

El documento US-6.124.400 divulga el uso de rotomoldeo de aleaciones poliméricas que contienen secuencias de poliolefina semicristalinas con cadenas de diferente microestructura controlada preparadas en un procedimiento de polimerización en “un recipiente” a partir de un único monómero. La polimerización de estas aleaciones poliméricas requiere un sistema catalítico complejo que comprende precursores catalíticos organometálicos, cocatalizadores de moldeo catiónicos y agentes de entrecruzamiento.

El documento WO 97/32707 divulga el moldeo rotacional usando un polietileno que se produce usando un catalizador basado en metaloceno.

El documento WO 96/34898 divulga un procedimiento de polimerización o copolimerización de etileno para fabricar polímeros o copolímeros de etileno que tienen un tamaño de partícula y una morfología controlados, en el que el etileno se polimeriza o copolimeriza en condiciones de polimerización de etileno en presencia de un catalizador de metaloceno en soporte, en el que el tamaño de partícula promedio de las partículas de catalizador se selecciona dentro del intervalo de 10-40 µm y el tiempo de residencia en la polimerización se selecciona de modo que se logre un polímero en el que el tamaño de partícula promedio se encuentre entre 0,2-0,5 mm y la proporción de las fracciones entre 0,1 mm y 0,6 mm sea al menos el 80 %. Los polímeros o copolímeros de etileno producidos de este modo pueden usarse en rotomoldeo sin molido adicional ni etapa de mezclado intensiva.

El documento WO 01/62832 divulga el moldeo rotacional de un polvo para moldear que comprende un polietileno producido con $(nBuCp)_2ZrCl_2$.

Por lo tanto, existe la necesidad de artículos rotomoldeados que no padezcan estas desventajas.

Es un objetivo de la presente invención preparar artículos rotomoldeados con una contracción reducida.

También es un objetivo de la presente invención preparar artículos rotomoldeados con una deformación muy reducida.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos rotomoldeados que tengan resistencia al impacto y facilidad de procesamiento. También es un objetivo de la presente invención preparar artículos rotomoldeados con un tiempo de ciclo muy corto.

Es otro objetivo más de la presente invención preparar artículos rotomoldeados que tengan una microestructura muy fina.

Es otro objetivo más de la presente invención preparar artículos rotomoldeados que tengan un brillo excelente.

En consecuencia, la presente invención divulga el uso de una resina de polietileno polimerizada con un sistema catalítico basado en un componente de bis-tetrahidroindenil-metaloceno de fórmula $R''(Ind)_2MQ_2$, en la que (Ind) es un indenilo hidrogenado, sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural entre los dos indenilos para impartir estereorrigidez que comprende un radical alquileno C_1-C_4, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina, estando el 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 IVb o vanadio, para producir artículos rotomoldeados que tienen al menos una de las propiedades siguientes:

- deformación reducida
- mejor dispersión de burbujas en artículos rotomoldeados espumados
- microestructura muy fina
- brillo mejorado
- impermeabilidad mejorada a disolventes

en comparación con artículos rotomoldeados que consisten esencialmente en resina de polietileno polimerizada con un sistema catalítico basado en Ziegler-Natta u otros componentes catalíticos de metaloceno.

El polietileno de alta densidad usado en la presente invención tiene una densidad que varía de 0,915 a 0,950 g/cm^3, preferentemente de 0,925 a 0,945 g/cm^3 y un índice de fluidez de 0,5 a 30 g/10 min, preferentemente de 2,0 a 20 g/10 min.

En la presente memoria descriptiva, la densidad del polietileno se mide a 23 °C usando los procedimientos del ensayo estándar ASTM D 1505.

El índice de fluidez M12 se mide usando los procedimientos del ensayo estándar ASTM D 1238 a 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

El metaloceno usado para preparar el polietileno de alta densidad es un bis-indenilo representado por la fórmula general:

$$R''(Ind)_2 MQ_2 \qquad (I)$$

en la que (Ind) es un indenilo hidrogenado, sustituido o no sustituido, R" es un puente estructural entre los dos indenilos para impartir estereorrigidez que comprende un radical alquileno C_1-C_4, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina, estando el 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 o vanadio.

En la fórmula (I), cada compuesto de indenilo hidrogenado puede estar sustituido del mismo modo o de forma diferente uno de otro en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadieno, el anillo de ciclohexenilo y el puente.

En la fórmula (I), cada sustituyente del indenilo puede elegirse independientemente de aquellos de la fórmula XR_v en la que X se elige del grupo IVA, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige 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 deben ser lo suficientemente masivos como para afectar a la coordinación del monómero de olefina al metal M. Los sustituyentes del anillo de ciclopendienilo tienen R preferentemente como hidrógeno o CH_3. Más preferentemente, al menos uno y del modo más preferente los dos anillos de ciclopentadienilo están no sustituidos.

En una realización particularmente preferente, ambos indenilos están no sustituidos.

R" es preferentemente un radical alquileno C1-C4 (usado en el presente documento para describir un radical difuncional, también denominado alquilideno), más preferentemente un puente de etileno (usado en el presente documento para describir un radical difuncional, también denominado etilideno), que está sustituido o no sustituido.

El metal M es preferentemente circonio, hafnio o titanio, del modo más preferente circonio.

Cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno. Los hidrocarbilos adecuados incluyen arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo. Cada Q es preferentemente halógeno.

Entre los metalocenos preferentes usados en la presente invención, se pueden mencionar compuestos de bis-tetrahidro-indenilo tal como se divulga, por ejemplo, en el documento WO 96/35729. El catalizador de metaloceno más preferente es dicloruro de etileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio.

El metaloceno puede estar en soporte según cualquier procedimiento conocido en la técnica. En el caso de esté en soporte, el soporte usado en la presente invención puede ser cualesquiera sólidos orgánicos o inorgánicos, particularmente soportes porosos tales como talco, óxidos inorgánicos y material de soporte resinoso tal como poliolefina. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

La adición al soporte de un agente que reacciona con el soporte y tiene una actividad ionizante crea un sitio activo.

Preferentemente, se usa alumoxano para ionizar el catalizador durante el procedimiento de polimerización y es adecuado cualquier alumoxano conocido en la técnica.

Los alumoxanos preferentes comprenden alquil-alumoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos representados por la fórmula:



(IV) $R-(Al-O)_n-AlR_2$ (R en ramificación) **para alumoxanos oligoméricos lineales**

y



(V) $(-Al-O-)_m$ (R en ramificación) **para alumoxanos oligoméricos cíclicos**

en las que n es 1-40, preferentemente 10-20; m es 3-40, preferentemente 3-20; y R es un grupo alquilo C_1-C_8 y preferentemente metilo. Se usa preferentemente el metilalumoxano.

Pueden usarse uno o más aluminioalquilo(s) como catalizadores en el reactor. Puede usarse un aluminioalquilo representado por la fórmula AlR_3 en la que cada R es el mismo o diferente y se selecciona de haluros o de grupos alcoxi o alquilo que tengan de 1 a 12 átomos de carbono. Un aluminioalquilo especialmente adecuado es trialquilaluminio, siendo el más preferente el triisobutilaluminio (TIBAL).

Además, el catalizador puede prepolimerizarse antes de su introducción en la zona de reacción y/o antes de la estabilización de las condiciones de reacción en el reactor.

La polimerización del polietileno de alta densidad producido con metaloceno puede llevarse a cabo en fase gaseosa, en solución o en suspensión. Se usa preferentemente la polimerización en suspensión para preparar el polietileno de alta densidad. La temperatura de polimerización varía de 20 a 125 °C, preferentemente de 60 a 95 °C y la presión varía de 0,1 a 5,6 MPa, preferentemente de 2 a 4 MPa, durante un tiempo que varía de 10 minutos a 4 horas, preferentemente de 1 a 2,5 horas.

Se usa preferentemente un reactor de bucle único continuo para realizar la polimerización en condiciones de estado casi estacionario. También puede usarse un reactor de bucle doble para producir resinas bien monomodales o bien bimodales, tales como, por ejemplo, una resina que consiste en una primera fracción producida en el primer reactor en unas primeras condiciones de polimerización y una segunda fracción producida en el segundo reactor en unas segundas condiciones de polimerización, teniendo estas dos fracciones el mismo peso molecular y diferentes densidades.

El peso molecular promedio se controla añadiendo hidrógeno durante la polimerización. Las cantidades relativas de hidrógeno y olefina introducidas en el reactor de polimerización son del 0,001 al 15 por ciento en moles de hidrógeno y del 99,999 al 85 por ciento en moles de olefina en base a la totalidad del hidrógeno y de la olefina presentes, preferentemente del 0,2 al 3 por ciento en moles de hidrógeno y del 99,8 al 97 por ciento en moles de olefina.

La densidad del polietileno se regula mediante la cantidad de comonómero inyectado en el reactor, incluyendo los ejemplos de comonómeros que pueden usarse 1-olefinas, típicamente olefinas C3 a C20 entre las que son preferentes propileno, butano, hexeno, octeno, 4-metil-penteno, siendo el más preferente el hexeno. La máquina de rotomoldeo puede ser una cualquiera de las máquina que se usan en general en el sector, tal como, por ejemplo, la máquina de moldeo rotacional CACCIA 1400R.

Los artículos rotomoldeados según la presente invención se caracterizan por una deformación y una contracción muy bajas.

La estructura del polietileno está influenciada principalmente por el sistema catalítico usado para la polimerización y dicha estructura es responsable de las propiedades de los artículos finales. Se ha observado que un catalizador de n-butilo produce una resina de polietileno lineal con una distribución estrecha de pesos moleculares de aproximadamente 2,5, que un catalizador de Ziegler-Natta produce una resina de polietileno lineal con una distribución más ancha de pesos moleculares de 5 y que un catalizador de tetrahidro-indenilo produce un polietileno con una cantidad elevada de ramificaciones de cadena largas y una distribución estrecha de pesos moleculares del orden de 2,5.

La distribución de pesos moleculares (MWD) se define completamente mediante el índice de polidispersidad D, que es la relación Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw con respecto al peso molecular promedio en número Mn.

El índice reológico Dow (DRI) proporciona una medida de la cantidad de ramificaciones de cadena largas. Cuando más reducido sea el valor del DRI, menor será la cantidad de ramificaciones de cadena larga. En la presente invención, el DRI se determina ajustando la curva de análisis dinámico reológico (RDA) del HDPE mediante el modelo reológico de Cross descrito en el presente documento más adelante.

La reología dinámica se mide usando el procedimiento del RDA. Es una medida de la resistencia a fluir del material dispuesto entre dos placas paralelas que giran una con respecto a otra con un movimiento oscilatorio. El aparato comprende un motor que transmite una deformación sinusoidal a la muestra. Después la muestra trasmite el constreñimiento resultante, siendo dicho constreñimiento resultante también sinusoidal. El material que se va a estudiar puede ser un sólido unido entre dos puntos de anclaje o puede estar fundido entre dos placas. El reómetro dinámico permite la medición simultánea del módulo elástico y del módulo viscoso del material. De hecho, el constreñimiento sinusoidal resultante se desplaza con un ángulo de fase δ con respecto a la deformación impuesta y es matemáticamente posible descomponer el sinusoide resultante en:

- un primer sinusoide en fase con la deformación inicial que representa el componente elástico del material. Dicho componente conserva la energía.

- un segundo sinusoide desplazado con un ángulo de fase de π/2 con respecto a la deformación inicial que representa el componente viscoso. Dicho componente disipa la energía en forma de calor.

La deformación inicial se representa mediante la fórmula

$$\gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t)$$

en la que ω es la frecuencia.

El constreñimiento resultante es, por lo tanto, de la forma

$$\tau = \tau_0 \operatorname{sen}(\omega t+\delta)$$

El módulo complejo se proporciona mediante la fórmula

$$G = \tau / \gamma$$

El módulo complejo puede descomponerse en el módulo elástico G' y el módulo viscoso G" definidos respectivamente como

$$G' = G \cos(\delta)$$

y

$$G" = G \operatorname{sen}(\delta)$$

La viscosidad compleja se define como G/ω.

A temperatura constante y amplitud de deformación constante, G' y G" pueden medirse para diferentes valores de ω. Las mediciones se llevan a cabo en las condiciones de operación siguientes:

- una temperatura de operación constante a 190 °C,

- placas paralelas separadas por 1,5 mm,

- deformación máxima mantenida al 10 %.

El componente elástico G' y el componente viscoso G" pueden representarse en función de la frecuencia ω. El punto de intersección entre las curvas elástica y viscosa, denominado el punto de cruce (COP), se caracteriza por una frecuencia ω_c y un componente de viscosidad G_c. El punto de cruce es característico de cada polímero y es una función del peso molecular y de la distribución molecular.

Para caracterizar el comportamiento reológica de polímeros de etileno sustancialmente lineales, S. Lai y G.W. Knight han introducido (ANTEC '93 Proceedings, Insite™ Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene &-Olefin Copolymers, Nueva Orleans, La., mayo 1993) una nueva medición reológica, el índice reológico Dow (DRI) que expresa un "tiempo de relajación normalizado como resultado de ramificación de cadena larga" del polímero. S.Lai y col; (Antec '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite™ Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relationships, páginas 1814-1815) definieron el DRI como la medida a la que la reología de copolímeros de etileno-octano conocidos como ITP (Dow's Insite Technology Polyolefins) que incorporan ramificaciones de cadena larga en el esqueleto del polímero se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales que se ha comunicado que no tienen ramificaciones de cadena larga (LCB) mediante la ecuación normalizada siguiente:

$$DRI = (365000.\ \lambda / \eta_0 - 1) / 10$$

en la que λ es el tiempo de relajación característico del material y η_0 es la viscosidad de cizallamiento cero del material El DRI se calcula mediante ajuste por mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad compleja frente a frecuencia) tal como se describe en el documento US-6.114.486 con la ecuación de Cross generalizada siguiente, es decir,

$$\eta = \eta_0 / (1 + (\gamma \lambda)^n)$$

en la que n es el índice de ley exponencial del material, η y γ son la viscosidad medida y los datos de velocidad de cizallamiento, respectivamente. El análisis reológico dinámico se realizó a 190 °C y la amplitud de deformación fue del 10 %. Los resultados se comunican según la norma ASTM D 4440. Un valor bajo del índice reológico Dow es indicativo de una ramificación de cadena larga (LCB) baja o inexistente. A una distribución de pesos moleculares equivalente, el contenido de LCB aumenta al aumentar el DRI. Un valor de DRI superior a uno indica un nivel alto de LCB. Se sabe también que un nivel alto de LCB está asociado con un componente elástico grande tal como se indica mediante reología dinámica.

Las resinas según la presente invención tienen además un excelente límite elástico de flexión y excelentes propiedades de flexión. También tienen una buena resistencia al impacto tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. Adicionalmente, el tiempo de ciclo de producción de las resinas de polietileno producidas con un catalizador de bis-indenilo y preferentemente con un catalizador de tetrahidro-indenilo está en línea con el de otras resinas de polietileno.

Se ha observado adicionalmente que los artículos rotomoldeados preparados con el polietileno según la presente invención ofrecen una mejor resistencia a la degradación con ácido nítrico.

En otra realización más de la presente invención, las propiedades reológicas del polietileno producido con un catalizador de tetrahidro-indenilo se usan para preparar microgránulos que tienen un tamaño de partícula de 300 a 800 micrómetros en un procedimiento de una etapa: es un resultado la disminución rápida de la viscosidad con el aumento del cizallamiento.

En otra realización más de la presente invención, pueden prepararse artículos rotomoldeados que tienen una capa de polietileno espumado interior y una capa de polietileno normal exterior. El componente de viscosidad elástica G' grande del polietileno preparado con un catalizador de tetrahidro-indenilo es responsable de la mejor dispersión de burbujas en el material espumado.

En otro aspecto de la presente invención, los artículos preparados con un componente catalítico basado en tetrahidro-indenilo tiene una microestructura muy fina, mejorando de este modo sus propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y sus propiedades ópticas, tales como brillo y su impermeabilidad a disolventes.

Las resinas de polietileno de la presente invención también pueden reticularse con cualquier agente de reticulación conocido en el sector antes de rotomoldearlas.

El polietileno polimerizado con un catalizador de bis-indenil-metaloceno según la presente invención puede usarse para producir artículos rotomoldeados en una diversidad de aplicaciones tales como, por ejemplo, tanques, recipientes, juguetes, embarcaciones, muebles, aplicaciones médicas, depósitos enterrados, fosas sépticas, tanques de combustible.

Listado de figuras.

La figura 1 representa el módulo viscoso G" expresado en Pa en función del módulo elástico G' expresado en Pa.

La figura 2 representa el componente elástico G' expresado en Pa en función de la velocidad de cizallamiento expresada en s-1.

La figura 3 representa recipientes producidos respectivamente con resina R3 (fig. 3a) y con resina R9 (fig. 3b).

La figura 4 representa la microestructura de resinas R9 (fig. 4a), R1 (fig. 4b), R10 (fig. 4c) y R3 (fig. 4d).

La figura 5 es un gráfico que representa la permeabilidad promedio a combustible expresada en g/día a 40 °C para botellas rotomoldeadas preparadas con resinas R9, R10, R1 y R3.

La figura 6 representa la temperatura del aire interior máxima (PIAT) expresada en °C para un molde normal en función del tiempo expresado en segundos.

La figura 7 representa la temperatura del aire interior máxima (PIAT) expresada en °C para un molde presurizado en función del tiempo expresado en segundos.

La figura 8 representa el radio X/a en función del tiempo expresado en segundos en experimentos de sinterización en el que X es el radio del cuello de sinterización entre las dos esferas que se van a sinterizar y a es el radio de las esferas.

La figura 9 representa la fracción en masa del polvo expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresado en micrómetros.

La figura 10 representa el número de burbujas por mm^2 remanentes en la resina fundida en función de la temperatura expresada en °C.

La figura 11 representa la fracción en masa de los microgránulos expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresado en micrómetros.

La figura 12 representa una fotografía de los microgránulos producidos en la máquina 2 para la resina R9 en las condiciones descritas en la Tabla VII.

La figura 13 representa la fracción en masa de polvos y microgránulos expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresado en micrómetros para la resina R7.

La figura 14 representa el número de burbujas por mm^2 remanentes en la resina fundida en función de la temperatura expresada en °C para varias muestras en polvo y en forma de microgránulo de diversas granulometrías.

Ejemplos

Se han sometido a ensayo y se han comparado varias resinas de polietileno de alta densidad en aplicaciones de rotomoldeo.

La resina R1 es una resina de polietileno preparada con un catalizador de metaloceno y comercializada por Borealis con la denominación Borocene® RM8343.

Las resinas R2, R5 y R6 se han preparado con dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio.

La resina R3 es una resina de Ziegler-Natta comercial comercializada por BP con la denominación Rigidex® 3560

Las resinas R7 y R8 se prepararon con dicloruro de di(n-butil-ciclopentadieni)circonio.

La resina R9 se preparó con dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio.

La resina R10 se preparó con dicloruro de di(n-butil-ciclopentadieni)circonio.

Las resinas R11 y R12 se prepararon con dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio y tenían un índice de fluidez muy bajo.

Las propiedades de las resinas se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Resina	η_0 (Pa.s)	catalizador	DRI a 190 ºC	MI2 (g/10 min)	Densidad (g/cm^3)	MWD
R1	1045	metaloceno	0,04	6	0,934	2,1
R2	3394,39	THI	3,88	4,2	0,939	2,9
R3	1357,83	ZN	0,37	6,38	0,936	4,0
R5	1518,88	THI	0,99	7,04	0,936	2,5
R6	1227,78	THI	0,63	7,9	0,937	2,3
R7	1106,25	n-butilo	0,04	6,24	0,936	2,2
R8	238,04	n-butilo	0,04	5,3	0,936	2,1
R9	950,00	THI	1	8	0,935	2,2
R10	1000,00	n-butilo	0	6	0,935	2,2
R11	>10000	THI	10,2	0,9	0,934	2,3
R12	>10000	THI	11,3	0,7	0,947	2,4

En la que η_0 es la viscosidad de cizallamiento cero.

Como puede observarse en la Tabla 1, la diferencia principal entre las resinas R1, R7, R8 y R10, por una parte, y las resinas R2, R5, R6 y R9, por la otra, se encuentra en los valores para el índice reológico Dow (DRI), siendo dichos valores extremadamente bajos para las resinas preparadas con el catalizador de n-butilo. Debe indicarse que para la resina R3 preparada con un catalizador de Ziegler-Natta el valor de DRI está influenciado por la distribución de pesos moleculares que es más ancha que la de la resina preparada con un catalizador de metaloceno. Debe indicarse también que las resinas R11 y R12 tienen índices de fluidez de 0,9 y 0,7 g/10 min, muy inferiores al valor mínimo de aproximadamente 2 g/10 min recomendado en general en el sector del rotomoldeo.

El componente elástico de las diversas resinas se representa en la figura 1 que representa el módulo viscoso G" expresado en Pa representado en función del módulo elástico G' expresado en Pa. Puede deducirse a partir del gráfico que las resinas R2 y R3 preparadas respectivamente con un catalizador de tetrahidro-indenilo y con un catalizador de Ziegler-Natta tienen un componente elástico más elevado, la resina R6, preparada con un catalizador de tetrahidro-indenilo tiene un componente elástico intermedio y la resina R7 preparada con el catalizador de n-butilo tiene el componente elástico más reducido. R2 presenta un componente elástico G' superior a R6 debido a que tiene un peso molecular más elevado que R6.

La figura 2 representa el componente elástico G' expresado en Pa en función de la velocidad de cizallamiento expresada en s-1. Se observa en el gráfico que la resina R7 preparada con un catalizador de n-butil-metaloceno tiene el componente elástico más reducido, lo que es favorable para la sinterización. Estos artículos rotomoldeados preparados a partir de estas resinas, no obstante, padecen de una contracción y una deformación elevadas. La resina R3, preparada con un catalizador de Ziegler-Natta tiene un componente elástico superior a R7, y es, por lo tanto, menos favorable para la sinterización. La resina R6 preparada según la presente invención tiene una posición intermedia entre las resinas R7 y R3 y ofrece la ventaja de una contracción y una deformación muy pequeñas.

Se llevó a cabo una primera serie de ensayos de moldeo rotacional sobre polietileno en polvo, R2, R3, R6 y R7 micronizado en la máquina WEDCO®. Cada polímero de grado se expuso a tres temperaturas del aire interno máximas (PIAT) que fueron, respectivamente, 180,190 y 210 °C. La PIAT se define como la temperatura máxima que alcanza el molde dentro del horno antes de retirarlo al módulo de refrigeración de la máquina de moldeo rotacional. En todos los casos, las piezas se moldearon usando una temperatura de ajuste de horno de 300 °C. Se usó el sistema de medición de la temperatura ROTOLOG® para registrar los perfiles de temperatura del aire interior, el material y el molde, así como la del horno. El sistema consiste en un transmisor de radio aislado, que está unido al molde y se mueve con el mismo en el horno y en el módulo de refrigeración. El transmisor envía una señal al receptor, que a su vez se conecta a un ordenador que usa el programa informático ROTOLOG® para representar datos de temperatura en tiempo real/tiempo.

Todos los moldeos de ensayo se llevaron a cabo en la máquina de moldeo rotacional CACCIA 1400R que tiene las características técnicas siguientes:

- Máquina de estilo lanzadera
- Brazo de compensación
- Brazo de quemador LPG
- Capacidad del quemador de 7700 kcal/h
- Refrigerador de ventilador de aire
- Diámetro de placa máximo de 950 mm.

El molde usado para producir las piezas moldeadas de ensayo fue un molde cúbico de aluminio de 300 mm x 300 mm de base con un orificio de ventilación central con un ángulo de desmoldeo de 3º incluido para facilitar el desmoldeo. El peso del material introducido en el molde en cada operación se ajustó a 1,8 kg para producir piezas moldeadas de 3 mm de espesor. El molde se retiró del horno a temperaturas interiores máximas de 180 °C, 190 °C y 210 °C. El medio de refrigeración para todos los materiales era aire forzado y las condiciones de molde para los ensayos fueron las siguientes:

- temperatura del horno: 300 °C

- relación de rotación: ~4:1

- medio de refrigeración: aire forzado

- brazo y molde precalentados

- unidad rotolog N° 5 y programa informático rotolog versión 2.7

Los tiempos de ciclo totales para los moldeos se muestran en la Tabla II. Todos los tiempos de ciclo se tomaron desde el mismo punto de partida de 50 °C y una temperatura de desmoldeo de 79 °C para permitir una comparación sencilla.

TABLA II

Tiempo de ciclo general en minutos			
Material	PIAT de 180 ºC	PIAT de 190 ºC	PIAT de 210 ºC
R2	33,05	33,47	36,27
R3	29,5	30,52	37,3
R6	30,93	32,99	38,3
R7	39,2	39,4	43,1

Puede observarse en la Tabla II que para todas las muestras sometidas a ensayo el tiempo de ciclo total aumenta al aumentar la PIAT.

Se midieron la contracción y la deformación de todas las muestras tal como sigue.

Los factores de contracción del molde se midieron registrando cuánto se reduce la dimensión del artículo moldeado después de haber enfriado la pieza moldeada. La dimensión reducida se refiere a la dimensión de referencia tomada desde el molde real. En el caso del molde de caja usado en la presente invención, el molde tenía una rejilla mecanizada en la parte inferior de su cavidad. La distancia seleccionada como el valor de referencia fue la distancia de la hipotenusa de la rejilla al fondo del molde: Se midió que era de 169,9 mm. La distancia entre los mismos dos puntos de referencia se registró en la pieza moldeada enfriada y se determinó el porcentaje de contracción. El aparato de medición consistió en un lecho de máquina de molido sobre el que se dispuso el artículo moldeado. Se fijó un microcopio electrónico en los ejes móviles ubicados sobre el lecho de molido. Cualquier movimiento de los ejes, y subsiguientemente del microcopio, se midió con un medidor electrónico de modo que pudieran obtenerse las coordenadas de movimiento de X e Y. Una vez se hubo dispuesto apropiadamente el artículo moldeado sobre el lecho de molido, pudieron medirse las distancias de X e Y de la rejilla reproducida sobre la pieza moldeada y pudo calcularse la distancia diagonal entre los puntos de la rejilla seleccionados y compararse con el valor de referencia de 169,9 mm, permitiendo de este modo calcular el porcentaje de contracción. Los resultados se representan en la Tabla III:

TABLA III

Contracción en %			
Material	PIAT de 180 ºC	PIAT de 190 ºC	PIAT de 210 ºC
R2	2,55	2,39	2,65
R3	2,43	2,67	2,83
R6	2,24	2,16	2,29
R7	3,28	3,12	3,07

Los mejores resultados se obtuvieron con la resina R6.

La cantidad de deformación de un artículo moldeado se midió usando un comparador de cuadrante junto con el aparato descrito anteriormente en el presente documento para medir la contracción. El puntero del comparador de cuadrante se dispuso sobre el centro de la rejilla y el lecho de la máquina de molido se elevó verticalmente de modo que pudo ajustarse un valor de referencia en el comparador. El lecho de molido se movió después de modo que el

comparador de cuadrante se situara sobre un punto de la rejilla y se realizó la lectura de cuánto se elevó o descendió el puntero con respecto al valor de referencia. Esto se repitió para todos los puntos de la rejilla y se definió la deformación máxima como la desviación más grande con respecto a la referencia. Los resultados de deformación se representan en la Tabla IV.

TABLA IV

Deformación máxima en mm			
Material	PIAT de 180 ºC	PIAT de 190 ºC	PIAT de 210 ºC
R1	2,45	2,2	1,41
R2	1,9	2,0	1,52
R3	2,45	3,25	1,72
R6	2,24	1,55	2,12
R7	3,28	2,6	2,95
R9	0,69	0,31	0,92
R10	2,6	2,6	2,9

Puede observarse a partir de los resultados representados en las Tablas III y IV que la resina preparada con el catalizador de n-butilo muestra los valores más elevados tanto de contracción como de deformación.

Las mediciones de resistencia al impacto se llevaron a cabo usando el procedimiento del ensayo estándar ASTM 5420 tanto a temperatura ambiente como a una temperatura de -40 °C. Los resultados del ensayo se obtuvieron sobre un promedio de al menos 5 muestras.

Las modalidades de fallo durante los ensayos de resistencia al impacto se incluyeron en dos categorías: frágil y dúctil. Con un fallo frágil, una fractura se inicia y se propaga antes que cualquier deformación permanente volumétrica del espécimen y, por lo tanto, el punto de fallo se encuentra en la porción de elevación inicial de la curva de carga/deformación. En el caso del fallo dúctil, tiene lugar una deformación permanente considerable y el fallo tiene lugar bastante después del máximo de la curva de carga/deformación. Como el área bajo la curva de carga/deformación es una medición de la energía de fractura, se deduce que el fallo frágil está asociado con una energía absorbida baja en comparación con el fallo dúctil.

Las muestras usadas para los ensayos de resistencia al impacto se tomaron todas del mismo lado del molde en cada ensayo de modo que los resultados fueran comparables a las condiciones de moldeo. Se cortaron con una sierra de banda en cuadrados de 60 mm x 60 mm, los bordes se limpiaron de rebabas y el espesor al centro de cada muestra se registró. La máquina usada fue la CEAST Fractovis y dependiendo de su espesor y de la resistencia esperada de la muestra sometida a ensayo, la sensibilidad y el intervalo de operación de la célula de carga se ajustó apropiadamente para intuir el fallo de la muestra.

Los resultados del impacto se registraron tanto a temperatura ambiente como a - 40 °C para las resinas R2, R3, R6 y R7 y respectivamente para las temperaturas de aire interior máximas de 180, 190 y 210 °C. Los resultados se representan en la Tabla V. Se expresan en J/mm.

TABLA V

Resina	PIAT de 180 ºC		PIAT de 190 ºC		PIAT de 210 ºC	
	T = -40 ºC	T ambiente	T = -40 ºC	T ambiente	T = -40 ºC	T ambiente
R2	8,84 dúctil	7,71 dúctil	8,52 dúctil/frágil	6,99 dúctil	8,57 dúctil	7,32 dúctil
R3	8,83 dúctil	7,08 dúctil	6,58 dúctil/frágil	5,5 dúctil	10,3 dúctil/frágil	7,69 dúctil
R6	8,09 frágil	7,01 dúctil	7,2 frágil	7,29 dúctil	7,02 frágil	7,12 dúctil
R7	9,98 frágil	8,34 dúctil	10,36 dúctil	7,82 dúctil	10,25 dúctil	8,56 dúctil

Como puede observarse, todas las muestras mostraron un fallo dúctil a temperatura ambiente. También se observa que los valores de resistencia al impacto a temperatura fría (-40 °C) son superiores a los valores de resistencia al impacto a temperatura ambiente.

También se realizaron ensayos de apilamiento con ácido nítrico en las resinas R2, R3 y R6. Las mediciones se llevaron a cabo usando el procedimiento de la norma ADR - apéndice A.5. La carga aplicada tenía una densidad de 1,4 g/cm^3 y los recipientes eran artículos huecos de 30 litros de 1,8 kg. Los tiempos de fallo fueron respectivamente de 35 días para la resina R3 comparativa ZN y de 150 días para las resinas R2 y R6 según la presente invención.

Las evaluaciones de brillo superficial se llevaron a cabo en resinas R1, R3, R9 y R10 usando un molde de acabado estándar y un molde de pulido de espejo. La PIAT fue de 190 °C y el brillo se midió usando el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 2547-90. Los resultados de brillo expresados en % se representan en la Tabla VI y en la figura 3.

TABLA VI

Resina	45º de incidencia de la luz		20º de incidencia de la luz	
	Acabado estándar (%)	Pulido de espejo (%)	Acabado estándar (%)	Pulido de espejo (%)
R1	13	35		45
R3	12	43		48
R9	14	60		78
R10	13	47		60

Puede observarse que los recipientes preparados con las resinas de la invención tienen un brillo mucho mejor que las resinas de referencia usadas en aplicaciones de rotomoldeo.

La microestructura de las resinas R9 y R10 según la invención y de las resinas de referencia R1 y R3 también se estudió siguiendo el procedimiento descrito por Oliveira y Cramez (Oliveira M.J. y Cramez M.C.; J. Macrom. Sci.-Physics, B40, 457, 2001.), en el que el tamaño de las esférulas se caracteriza mediante microscopio. Las esférulas de resinas R9 y R10 tienen un tamaño mucho más pequeño que los de las resinas de referencia R1 y R3, como puede observarse en las figuras 4a a 4d. Puede observarse que las resinas según la invención tienen una estructura que se asemeja a la de polímeros compuestos con aditivos de nucleación. Como consecuencia, las resinas según la invención tienen una impermeabilidad a disolventes mejoradas como puede observarse en la figura 5. La figura 5 representa la permeabilidad a combustibles expresada en g/día a 40 °C, medida en botellas de 700 ml rotomoldeadas que tienen un peso de 150 g y se prepararon a una PIAT de 190 °C con resinas R1, R3, R9 y R10. También tienen propiedades mecánicas mejoradas tales como, por ejemplo, resistencia al impacto y resistencia a agrietamiento por estrés, y propiedades ópticas mejoradas, tales como el brillo.

El tiempo de ciclo se midió para artículos rotomoldeados preparados con resinas R1, R3 y R9 a una PIAT de aproximadamente 190 °C. Los resultados se representan en la figura 6, representando para las tres resinas la temperatura de PIAT expresada en °C en función del tiempo expresado en segundos. Puede observarse que la resina R9, aunque tiene una PIAT superior (en aproximadamente 8 °C) que las otras resinas, cristaliza más rápidamente que las resinas R1 y R3. Se llevaron a cabo otros ensayos del tiempo de ciclo usando un molde presurizado tal como se describe por Crawford (Crawford R. presentado en el seminario "Advanced seminar in rotational moulding" celebrado en Minneapolis el 23-09-2001.).Los resultados se presentan en la figura 7 y muestran claramente una reducción drástica en el tiempo de cristalización y el tiempo de ciclo para la resina R9.

Los estudios de sinterización se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Bellehumeur y col. (Bellehumeur C.T., Kontopoulou M., Vlachopoulos J., en Rheol. Acta, 37, 270, 1998.). Las resinas se compusieron con los aditivos habituales recomendados por Ciba. Por ejemplo, la resina R9 se había aditivado con 800 ppm de Irganox® 1010 y 1500 ppm de Irgafos® 168 mezclados con estearato de cinc para producir la resina R9 formulación 2. En otro ensayo se había aditivado con 800 ppm de Irganox® 1010 y 1500 ppm de Irgafos® P-EPQ mezclados con estearato de cinc para producir la resina R9 formulación 3. Estas dos formulaciones tienen un tiempo de coalescencia mejorado tal como se muestra en la figura 8, representando la relación X/a en función del tiempo expresado en segundos y en la que X es el radio de cuello de sinterización entre las dos esferas que se van sinterizar y a es el radio de las esferas. En el tiempo cero, X es cero cuando las dos esferas están justo tocándose y cuando coalescen X se vuelve igual al radio de la esfera final.

Las resinas R9 y R10 se molieron dando un polvo en un equipo de molido del estado de la técnica: mostraron un rendimiento excelente en términos de productividad.

Las resinas de polietileno, preparadas con el sistema catalítico de bis-indenil-metaloceno y que tenían densidades en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm^3 y un MI2 en el intervalo de 0,1 a 2 g/10 min no son adecuadas, como tales, para aplicaciones de rotomoldeo. Sin embargo, pueden usarse como modificadores de resistencia alta al impacto en mezclas para aplicaciones de moldeo rotacional. Hasta el 50 % en peso de resinas que tienen densidades en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm^3 y un MI2 en el intervalo de 0,1 a 2 g/10 min pueden mezclarse con polietileno o con polipropileno para usar en aplicaciones de rotomoldeo, moldeo por soplado, moldeo por soplado por inyección o moldeo por inyección.

La resina R9 también se sometió a ensayo en diversas condiciones de molido, usando diferentes máquinas de molido o usando el mismo aparato de molido para producir polvos de diferente granulometría. Los gránulos estándar se molieron dando polvos que tienen un tamaño promedio de aproximadamente 300 micrómetros y se llevó a cabo el análisis de distribución de tamaño de partícula usando el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 1921 y descrito adicionalmente por McDaid y Crawford (J. McDaid y R.J. Crawford, en "The grinding of polyethylene for use in rotational moulding." In Rotation, Spring 1997, 27.). Las muestras se produjeron en las máquinas siguientes:

- muestra 1: máquina de Engeneering de reducción

- muestra 2: máquina Palman

- muestras 3 y 4: máquina Wedco con diferentes granulometrías

- muestras 5 y 6: máquina Palman HI con diferentes granulometrías.

Todos los molidos se llevaron a cabo con el rendimiento más alto para cada máquina con producciones en el intervalo de 800 a 1200 kg/h. La resina R9 fue fácil de moler y el molido alcanzó el estado estacionario después de aproximadamente 30 minutos en vez de las dos a tres horas necesarias para resinas convencionales. No se observaron problemas de electricidad estática. El análisis de granulometría para estas 6 muestras se representa en la figura 9, que representa la fracción másica del polvo expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresada en micrómetros.

La influencia de la granulometría de los polvos en la procesabilidad se estudió después para estas mismas 6 muestras, siendo el factor más importante el proceso de densificación resultante de la eliminación de las burbujas. Los resultados se representan en la figura 10, que representa el número de burbujas por mm^2 remanentes en la resina fundida en función de la temperatura expresada en °C para las seis muestras. De forma bastante sorprendente, las resinas que tenían el tamaño de partícula más grande representaron la tasa más alta de eliminación de burbujas en función del aumento de la temperatura.

Las resinas R1, R7, R9, R11 y R12 se sometieron a ensayo para la producción de microgránulos. Se usaron tres tipos de máquinas (Gala, BKG, Black Clawson) y las condiciones de granulación para cada máquina se resumen en la Tabla VII.

TABLA VII

	Máquina 1			**Máquina 2**			**Máquina 3**	
Resina	R9	R1	R12	R9	R1	R11	R9	R7
Microgránulos								
$<D_{eq}>$ (µm)	700	600	650	525	525	470	600	550
Producción (kg/h)	60	80	60	100	100	100	3	4
Rendimiento (%)	65	95	95	95	95	95	<50	<50
Agua residual	no	no	no	sí	sí	sí	ní	sí
Granulación								
Tipo de extrusora	Tornillos gemelos: 60 mm			Tornillos gemelos: 75 mm			Tornillos gemelos: 50,8 mm	
Bomba de fusión	sí	sí	sí	sí	sí	sí	no	no
Número de agujeros	300	300	300	2200	2200	2200	520	520
Diámetro de los agujeros (µm)	400	400	400	300	300	300	350	350
Longitud de los agujeros	3	3	3	-	-	-	1.5	1.5
Número de cuchillas	18	18	18	6	6	6	6	6
Resina	R9	R1	R12	R9	R1	R11	R9	R7
Configuración	DA[1]	DA	DA	DA	DA	DA	AA[2]	AA
Condiciones								
T del molde de fusión (ºC)	228	236	242	240	249	240	250	250
Presión en el molde (MPa)	13	14,9	17,4	16,3	18,6	19,8	110	130
Velocidad de las cuchillas (rpm)	3590	3595	3585	3600	3600	3600	3400	3400
T del agua (ºC)	75	74	79	73	71	66	18	18
Caudal del agua (m^3/h)	20	20	20	10	10	10	-	-
Presión del agua (kPa)	-	-	-	-	-	-	68	68
Rendimiento/agujero (kg/h)	0,2	0,267	0,2	0,045	0,045	0,045	0,006	0,006
Velocidad de cizallamiento/agujero (s^{-1})	12000	15900	12000	6450	6450	6450	470	700
Fractura de fusión	no	sí	sí	no	sí	sí	no	sí
DA[1]: debajo del agua AA[2]: anillo de agua								

A partir de la Tabla VII puede concluirse que, en todos los tipos de máquinas, la resina R9 se convirtió en microgránulos a una presión del molde inferior y a una temperatura del molde de fusión inferior que otras resinas sometidas a ensayo y las operaciones de estado estacionario se establecieron después de 30 minutos. Además, R9 no mostró ninguna fractura de fusión incluso a una velocidad de cizallamiento alta de 12000 s-1.

Debe indicarse también que las resinas de alta viscosidad R11 y R12 se convirtieron fácilmente en microgránulos incluso aunque tenían un índice de fluidez muy bajo. Las distribuciones de tamaño para varias resinas y máquinas se representan en la figura 11, que representa la fracción másica de los microgránulos expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresada en micrómetros. Las muestras de microgránulos se representan en la

figura 12, que representa una fotografía de los microgránulos producidos en la máquina 2 para la resina R9 en las condiciones descritas en la Tabla VII.

Una comparación del análisis de granulometría para polvos y microgránulos se representa en la figura 13, que representa la fracción másica de polvos y microgránulos expresada en porcentaje en función del tamaño de partícula expresado en micrómetros para la resina R7 y que muestra claramente que el tamaño promedio de los microgránulos es sustancialmente superior al de los polvos.

La influencia de la granulometría de los polvos y los microgránulos en la procesabilidad se estudió después para varias muestras, mediante el proceso de densificación resultante de la eliminación de las burbujas. Los resultados se representan en la figura 14, que representa el número de burbujas por mm^2 remanentes en la resina fundida en función de la temperatura expresada en °C para varias muestras de polvo y de microgránulo de diversas granulometrías.

Puede concluirse a partir de esta figura que los microgránulos muestran una mejor eliminación de burbujas en función de la temperatura que los productos molidos.

Además, la resina de alta viscosidad R11 que tiene un índice de fluidez MI2 de 0,9 g/10 min tuvo un comportamiento considerablemente bueno y la limitación en el moldeo rotacional de resinas que tenían un índice de fluidez superior a 2 g/10 min, por lo tanto, se superó.

Es decir, las resinas R11 y R12 tienen un peso molecular alto y, por lo tanto, excelentes propiedades mecánicas: son candidatos excelentes para reemplazar a las resinas de polietileno reticulado (XLPE) que se recomiendan, en general, en el sector del moldeo rotacional.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina de polietileno polimerizada con un sistema catalítico basado en un componente de bis-tetrahidroindenil-metaloceno de fórmula $R''(Ind)_2MQ_2$, en la que (Ind) es un indenilo hidrogenado, sustituido o no sustituido, R" es un puente estructural entre los dos indenilos para impartir estereorrigidez que comprende un radical alquileno C_1-C_4, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina, estando el 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 IVb o vanadio, para producir artículos rotomoldeados que tienen al menos una de las propiedades siguientes:

- deformación reducida
- mejor dispersión de burbujas en artículos rotomoldeados espumados
- microestructura muy fina
- brillo mejorado
- impermeabilidad mejorada a disolventes

en comparación con artículos rotomoldeados que consisten esencialmente en resina de polietileno polimerizada con un sistema catalítico basado en Ziegler-Natta u otros componentes catalíticos de metaloceno.

2. Uso según la reivindicación 1 en el que la resina de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,950 g/cm^3 y un índice de fluidez de 0,5 a 30,0 g/10 min.

3. Uso según la reivindicación 2 en el que la resina de polietileno tiene una densidad de 0,925 a 0,945 g/cm^3 y un índice de fluidez de 2,0 a 20,0 g/10 min.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el componente catalítico de metaloceno es dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio.

FIGURA 1

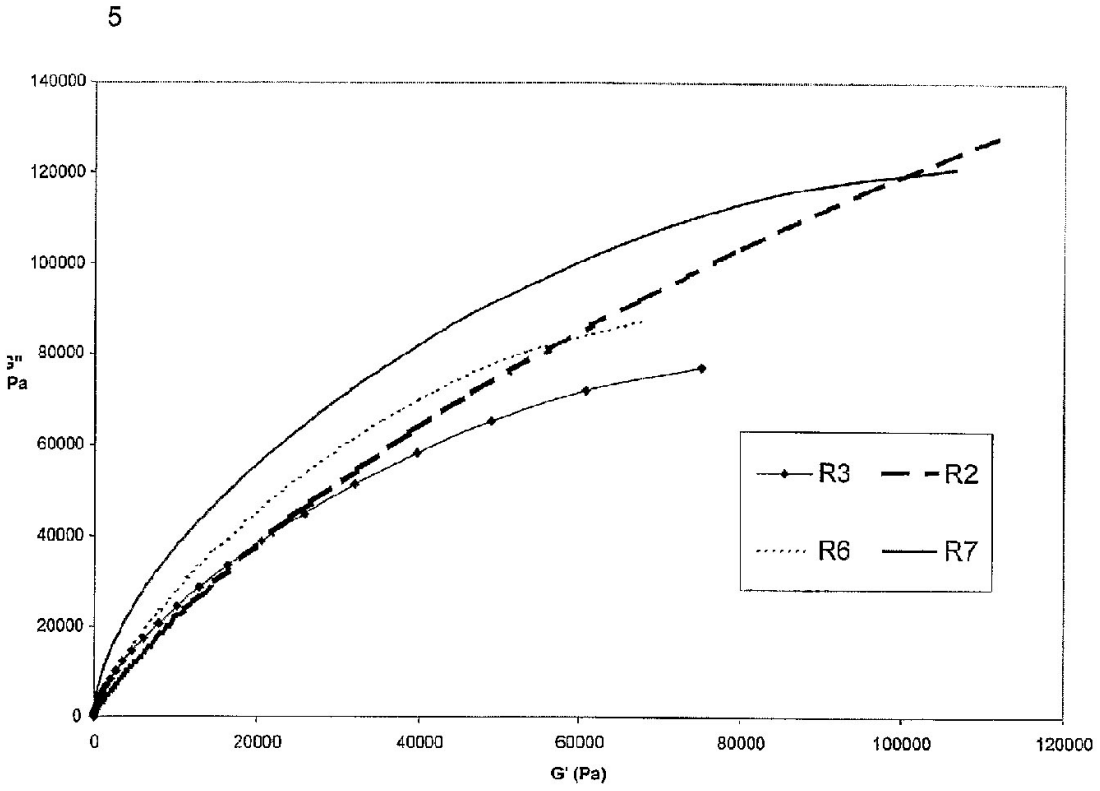
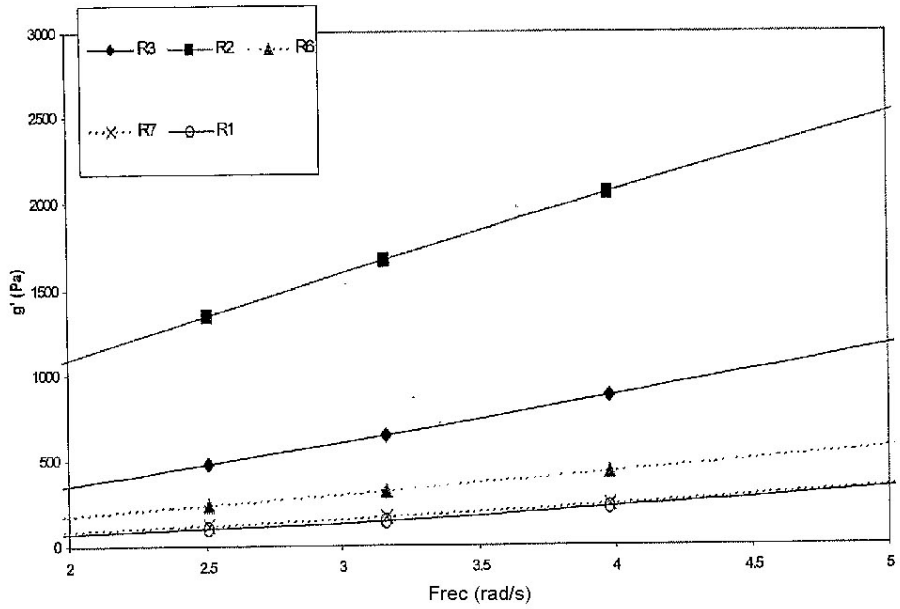

5
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
Pa
0
20000
40000
60000
80000
100000
120000
G' (Pa)
R3
R2
R6
R7

FIGURA 2


R3
R2
R6
R7
R1
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
g' (Pa)
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
Frec (rad/s)

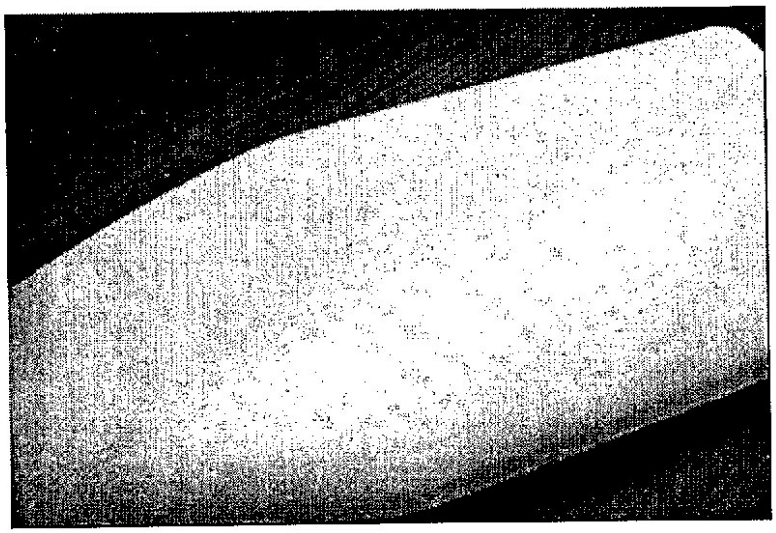


Figura 3a. Resina R3

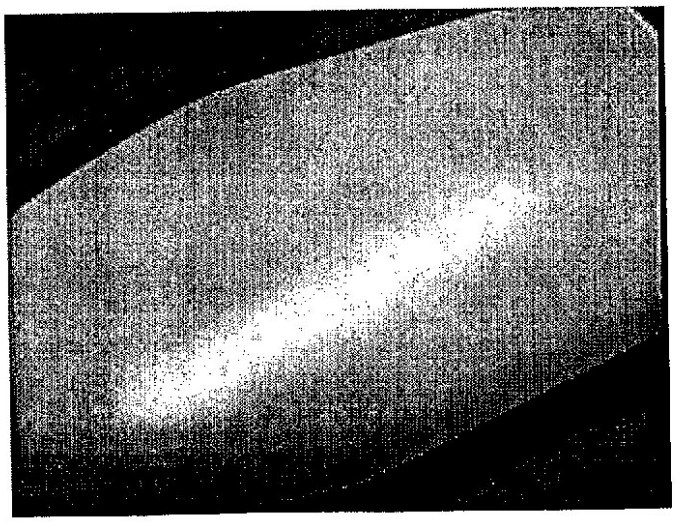


Figura 3b. Resina R9

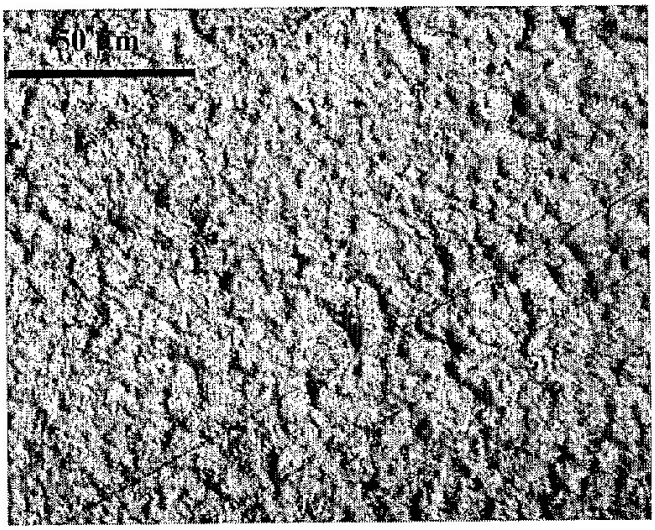


Figura 4a. Resina R9

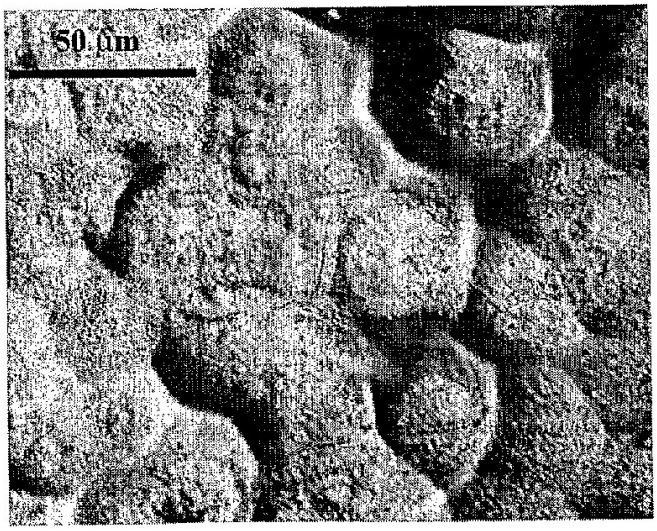


figura 4b. Resina R1

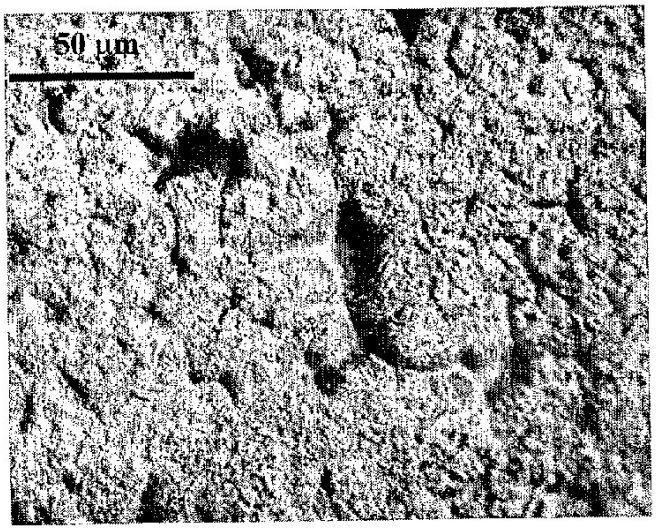


Figura 4c. Resina R10

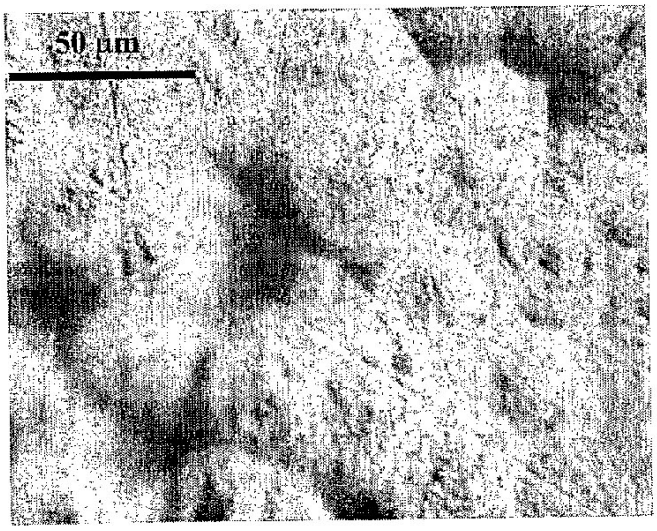


Figura 4d. Resina R3

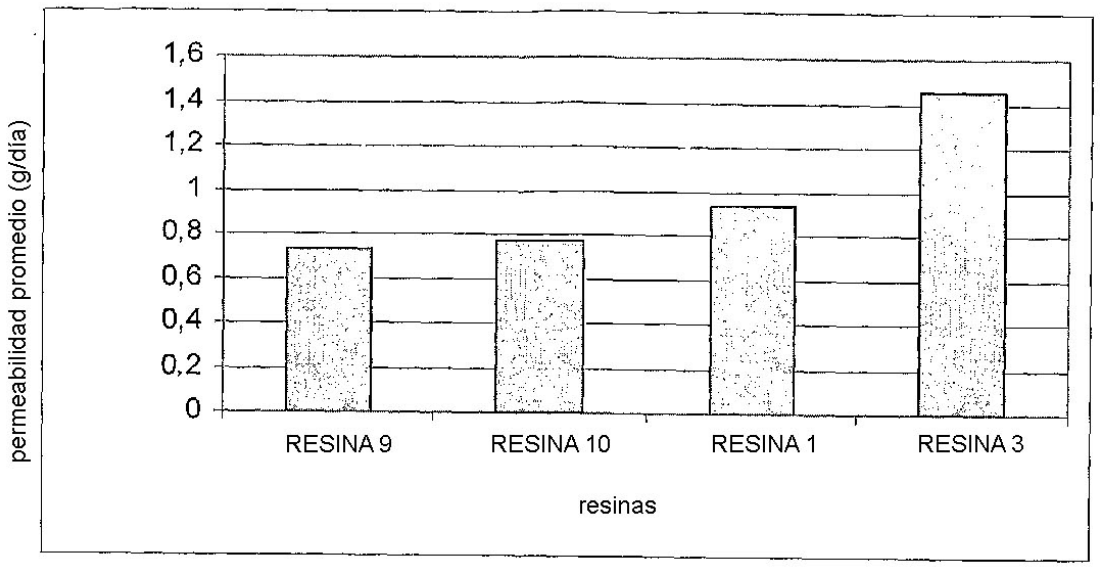


Figura 5

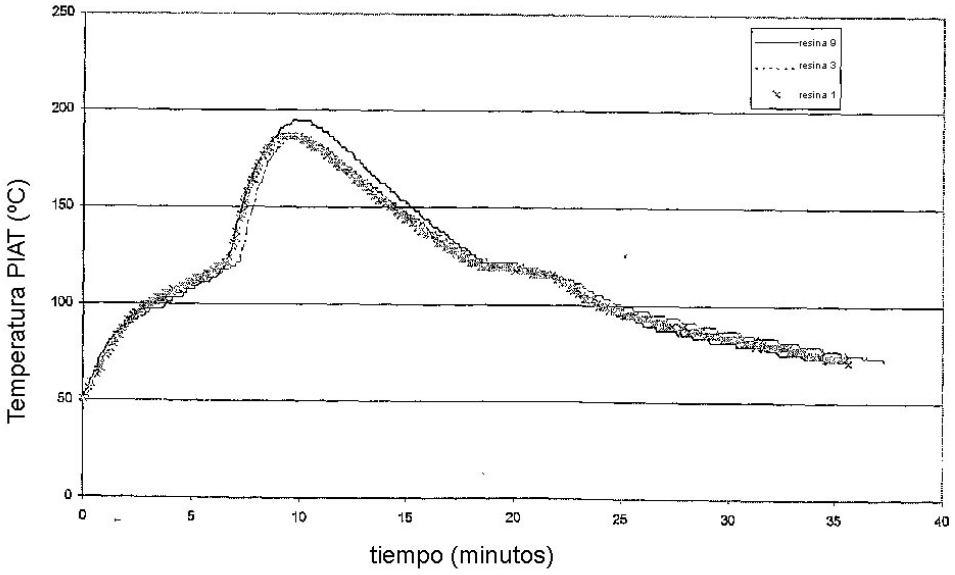


Figura 6

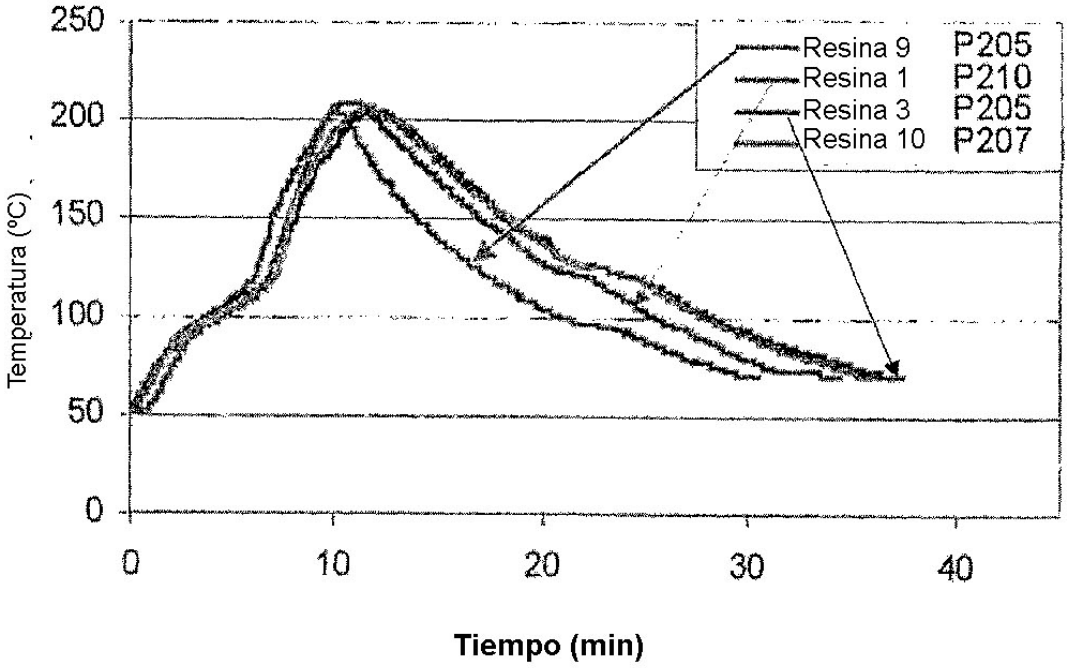


Figura 7

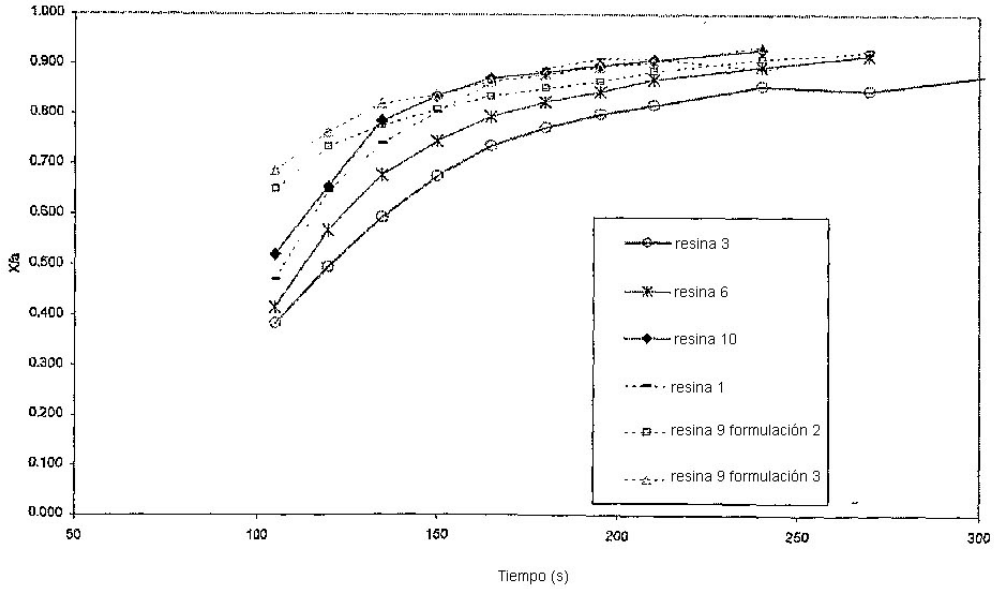


Figura 8

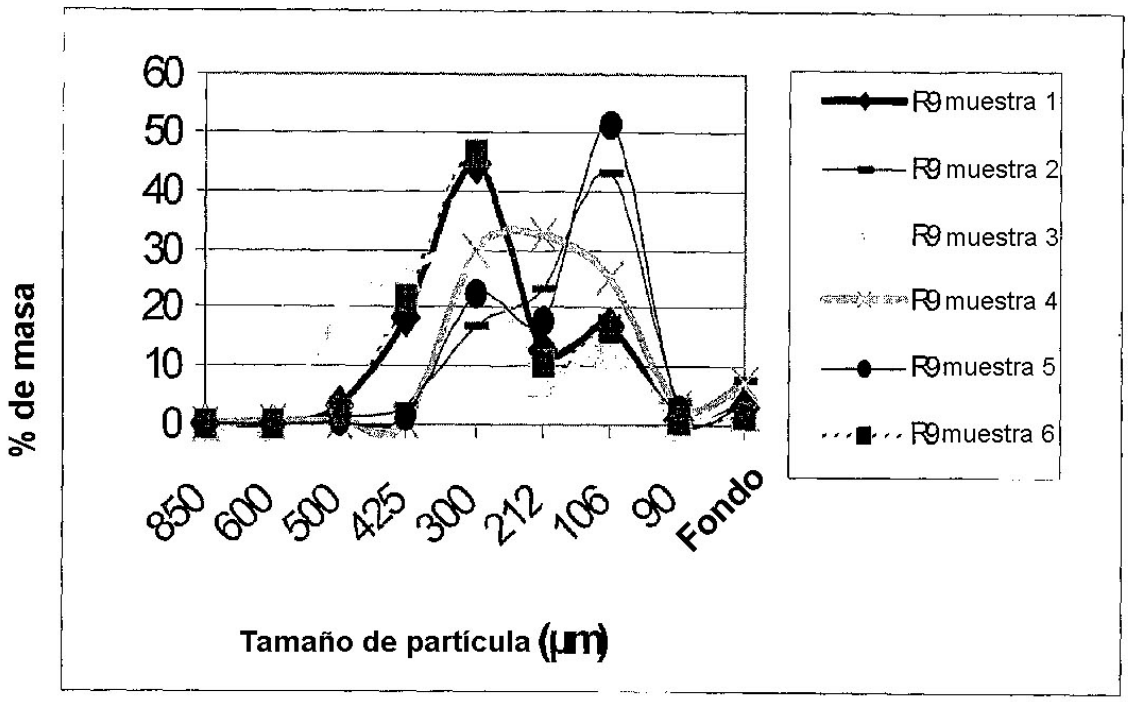


Figura 9

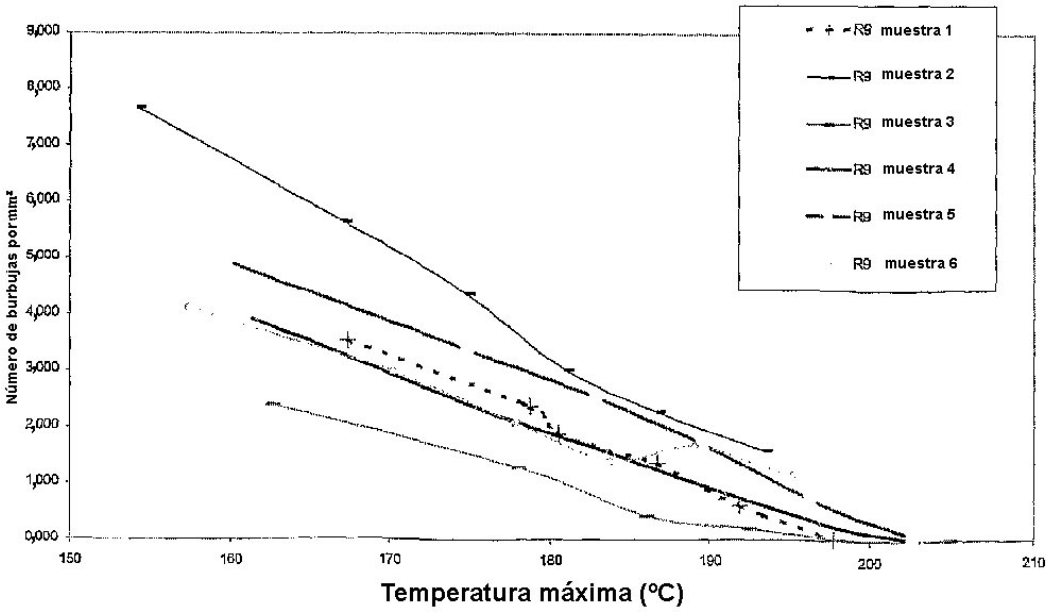


Figura 10

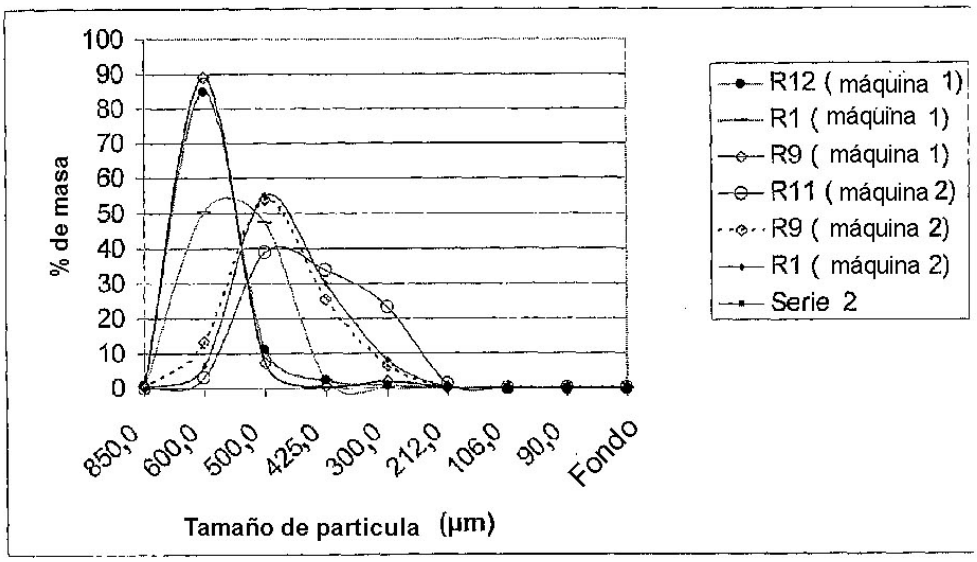
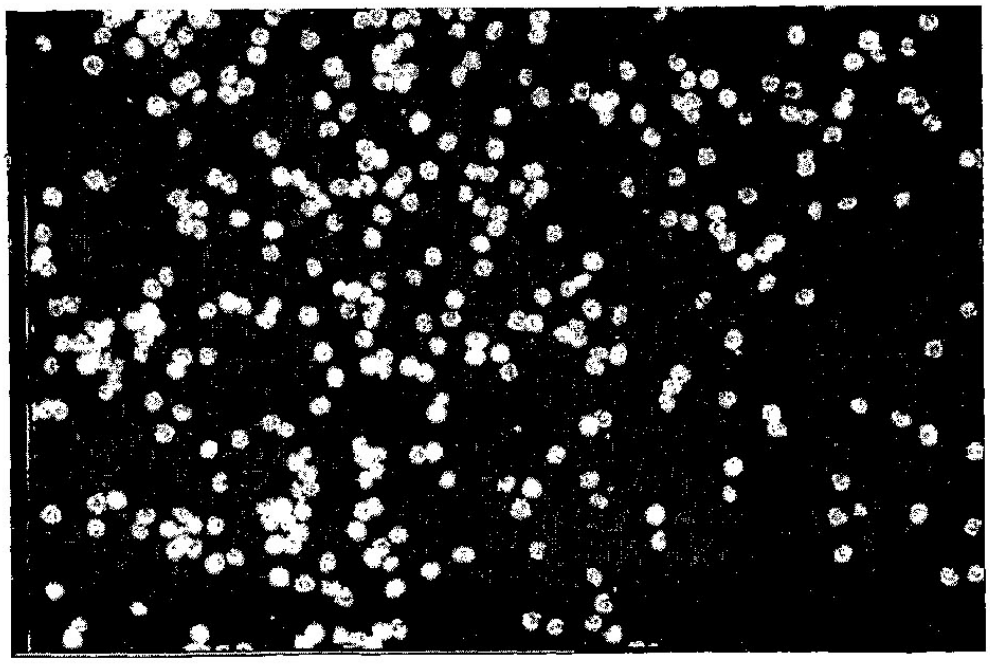


Figura 11

Figura 12



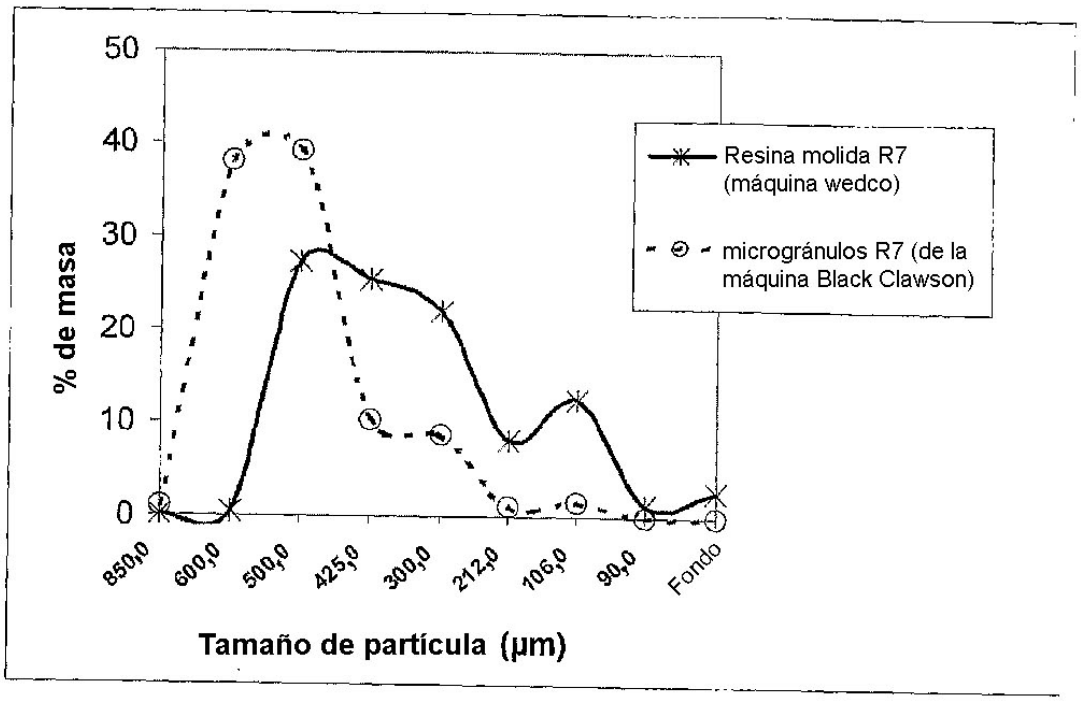
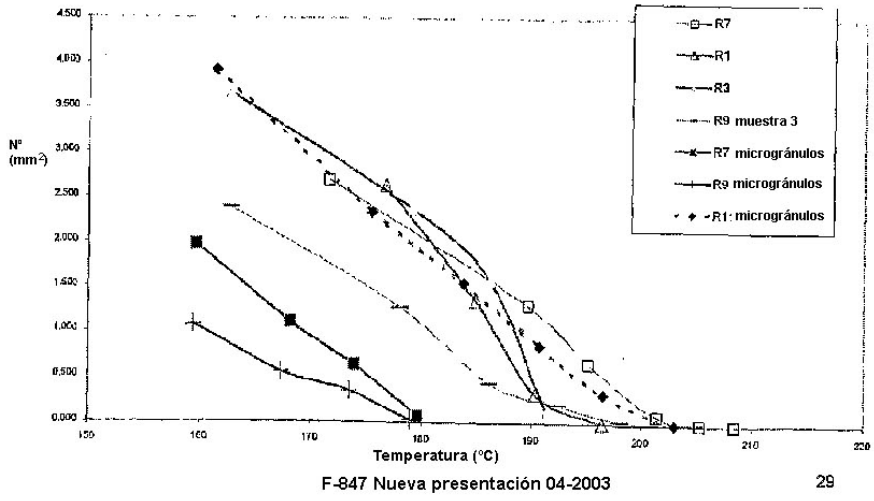


Figura 13



F-847 Nueva presentación 04-2003 29

Figura 14