

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 685**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01)
C08F 4/623 (2006.01)
C08F 4/22 (2006.01)
C08F 4/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2005 E 10075404 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2284197**

54 Título: **Polímeros que tienen distribuciones anchas de peso molecular y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

22.04.2004 US 829550
22.04.2004 US 829842

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2016

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

MCDANIEL, MAX P.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
SECORA, STEVEN J.;
JENSEN, MICHAEL D. y
COLLINS, KATHY S.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 571 685 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

Polímeros que tienen distribuciones anchas de peso molecular y métodos para preparar los mismos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente de EE.UU. No. de serie 10/829.550 titulada "Catalyst Systems Comprising a Chromium Catalyst and a Non-Transition Metal Cyclopentadienyl Cocatalyst" y la solicitud de patente de EE.UU. No. de serie 10/829.842 titulada "Polymers Having Broad Molecular Weight Distributions and Methods of Making the Same", las cuales fueron presentadas el 22 de Abril de 2004, y se incorporan ambas como referencia aquí en su totalidad.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a polímeros que tienen distribuciones de peso molecular relativamente anchas que se pueden preparar usando un catalizador basado en cromo y un cocatalizador de ciclopentadienilo de metal no de transición.

Antecedentes de la invención

- 15 La producción de poliolefinas usando catalizadores basados en cromo es bien conocida en la técnica. Se han empleado varios soportes para tales catalizadores basados en cromo. Los soportes de sílice se han usado principalmente debido a su capacidad para formar catalizadores de polimerización muy activos. Otros ejemplos de soportes que se han usado para tales catalizadores basados en cromo incluyen alúmina y aluminofosfatos. Los catalizadores basados en cromo soportados se emplearon inicialmente en procedimientos de polimerización en disolución. Sin embargo, pronto se conoció que la polimerización en suspensión era la ruta más económica para muchos grados comerciales de poliolefinas usando tales catalizadores.

- 20 Una poliolefina exhibe varias propiedades físicas y, en particular, mecánicas que están muy afectadas por su distribución de peso molecular (MWD). La distribución de peso molecular se puede determinar por medio de una curva obtenida por cromatografía de permeación de gel (GPC). Se puede describir por un parámetro conocido como índice de polidispersidad (PDI), que indica la anchura de la distribución de peso molecular y su equivalente al peso molecular promedio en peso de un polímero dividido entre el peso molecular promedio numérico del polímero (es decir, M_w/M_n). Un ensanchamiento en la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a mejorar el flujo de la poliolefina cuando se está procesando a altas de velocidades de cizalladura.

- 25 La polimerización de olefinas usando catalizadores basados en cromo se realiza a menudo en presencia de hidrógeno para producir olefinas que tienen relativamente bajos pesos moleculares. Aunque se puede usar hidrógeno para regular el peso molecular, la anchura de la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a estar limitada por la elección de catalizador. Existe por lo tanto una necesidad de desarrollar un sistema catalizador que se pudiera usar para producir poliolefinas de distribuciones de peso molecular más anchas. También existe una necesidad de ensanchar las distribuciones de peso molecular de poliolefinas producidas usando catalizadores basados en cromo.

- 35 El documento WO 2004/076494 describe polietileno de amplio peso molecular y polietileno que tiene un perfil bimodal de peso molecular que se puede producir con sistemas catalizadores basados en óxido de cromo empleando alquilsilanoles.

El documento EP 0 055 864 describe un componente de cromo soportado sobre una combinación de sílice/ortofosfato de aluminio y usado con un cocatalizador organometálico.

40 Descripción de la invención

- La presente invención se refiere al contenido de las reivindicaciones adjuntas. Se proporcionan ventajosamente sistemas catalizadores que incluyen un catalizador que comprende cromo y un cocatalizador para producir la composición polimérica. El cocatalizador incluye un compuesto de ciclopentadienilo de metal no de transición substituido o sin substituir (Cp). El compuesto de Cp de metal no de transición comprende un compuesto de Cp de metal del Grupo I, un compuesto de Cp de metal del Grupo II, un compuesto de Cp de metal del Grupo III, o sus combinaciones. El grupo Cp del cocatalizador comprende un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, un grupo indenilo, o sus combinaciones. El catalizador comprende también un soporte para el cromo tal como un soporte de óxido inorgánico.

- 50 Se proporcionan ventajosamente métodos para preparar un catalizador para la polimerización de por lo menos una olefina. Los métodos para preparar el catalizador incluyen poner en contacto un soporte con cromo y con un compuesto de Cp de metal no de transición. En particular, un catalizador que contiene cromo y un soporte se activa calcinándolo en una atmósfera oxidante y a continuación opcionalmente reduciéndolo por lo menos parcialmente en una atmósfera reductora. El catalizador se pone en contacto a continuación con un compuesto de Cp de metal no de transición. El soporte se puede poner en contacto con una disolución que comprende el compuesto de Cp de metal

no de transición previamente a entrar en una zona de reacción. El catalizador activado y el compuesto de Cp de metal no de transición se pueden añadir separadamente a la zona de reacción.

Breve descripción de los dibujos

5 La Fig. 1 representa un gráfico que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas usando un catalizador basado en cromo y diferentes cocatalizadores de ciclopentadienilo de metal no de transición y de una resina de polietileno formada usando un catalizador basado en cromo pero sin cocatalizador.

10 La Fig. 2 representa un gráfico que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas usando un catalizador basado en cromo y diferentes concentraciones de un cocatalizador de dicitopentadienilmagnesio y de una resina de polietileno formada usando un catalizador basado en cromo y un cocatalizador de trietilaluminio.

La Fig. 3 representa un gráfico que ilustra las distribuciones de peso molecular de dos resinas de polietileno formadas usando un catalizador basado en cromo, en el que una se forma con un cocatalizador de ciclopentadienillitio y una se forma sin un cocatalizador.

15 Se proporciona ventajosamente un sistema catalizador apropiado para su uso para polimerizar olefinas. El sistema catalizador incluye por lo menos un catalizador basado en cromo y por lo menos un compuesto de ciclopentadienilo (Cp) de metal no de transición como cocatalizador. Una relación en moles del compuesto de Cp de metal no de transición al cromo en el sistema catalizador puede variar de 0,001 a 20; alternativamente, de 0,001 a 10; alternativamente, de 0,003 a 20; alternativamente, de 0,01 a 3; o alternativamente, de 0,02 a 2. El compuesto de Cp de metal no de transición típicamente constituye de 0,01 a 50 ppm en peso de los contenidos de la zona de reacción; alternativamente, de 0,1 a 20 ppm; o alternativamente, de 0,1 a 10 ppm en peso de los contenidos de una zona de reacción en la que se usa el sistema catalizador para polimerización.

25 El cocatalizador de Cp de metal no de transición contiene un metal no de transición unido al grupo Cp. Los ejemplos de metales no de transición apropiados incluyen un metal del Grupo I tal como litio (Li) y sodio (Na), un metal del Grupo II tal como magnesio (Mg), y un metal del Grupo III tal como aluminio. Los ejemplos de grupos Cp apropiados incluyen un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, o un grupo indenilo. El grupo Cp puede estar substituido o sin substituir. Por ejemplo, el grupo Cp puede estar substituido con un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquilsililo, o sus combinaciones. En una realización, el cocatalizador de Cp de metal es ciclopentadienillitio (CpLi), dicitopentadienilmagnesio (Cp₂Mg), un ciclopentadieniltrialquil aluminio y litio, o sus combinaciones. Si el metal es un metal divalente o trivalente, otros aniones pueden acompañar al grupo Cp, tales como haluros, alcóxidos, o radicales orgánicos. Por ejemplo, el cocatalizador de Cp de metal puede ser también etóxido de ciclopentadienilmagnesio (CpMgOC₂H₅), indenildibutilaluminio (IndAl(C₄H₉)₂) o cloruro de fluoreniletilboro (FluBClC₂H₅). El cocatalizador de Cp de metal puede ser también una sal compleja de dos metales tal como ciclopentadieniltrietil aluminio y litio (LiAlCp(C₂H₅)₃).

35 El catalizador basado en cromo incluye cromo sobre un soporte que sirve como vehículo para el cromo. El soporte puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, aluminofosfatos, y sus mezclas. En una realización, el soporte contiene más de 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más de 80% de sílice, en peso de soporte. El soporte puede incluir adicionalmente componentes adicionales que no afectan adversamente al sistema catalizador, tales como titanía, circonia, alúmina, boria, toria, magnesia, y sus mezclas. El soporte tiene una superficie específica y un volumen de poro específico efectivo para proporcionar un catalizador activo. Se puede usar un "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution", que está comercialmente disponible de Quantachrome Corporation de Syosset, New York para determinar el área de la superficie específica (de aquí en adelante "superficie específica") y el volumen de poro específico (de aquí en adelante "volumen de poro") del soporte. La superficie específica del soporte puede variar de 100 metros cuadrados por gramo (m²/g) a 1.000 m²/g; alternativamente, de 200 m²/g a 800 m²/g; o alternativamente de 250 m²/g a 700 m²/g. Adicionalmente, el volumen de poro del soporte, es decir, un indicador de la cantidad de líquido que puede absorber, puede variar de 0,5 centímetros cúbicos por gramo (cm³/g) a 3,5 cm³/g, o alternativamente, de 0,8 cm³/g a 3 cm³/g.

50 El cromo se puede cargar sobre el soporte usando cualquier método conocido en la técnica. Se puede preparar un cogel coprecipitado de cromo y de uno o más componentes de soporte. Tal como se usa aquí, cogel se refiere al producto resultante de la gelificación de dos o más componentes. Alternativamente, el soporte se puede impregnar con una disolución acuosa que contiene un compuesto de cromo soluble en agua. Los ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen óxido de cromo, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o sus combinaciones. El soporte se puede impregnar con una disolución de hidrocarburo en la que se disuelve un compuesto de cromo después de retirar el agua del soporte, por ejemplo, por secado por pulverización o secándolo azeotrópicamente. Los ejemplos de compuestos de cromo solubles en hidrocarburo incluyen cromato de butilo terciario, un compuesto de diareno de cromo, bisciclopentadienilcromo (II), acetilacetato de cromo, o sus combinaciones. La cantidad de cromo presente en el catalizador subsiguiente puede variar de 0,01% a 10% en peso del catalizador; alternativamente, de 0,2% a 5%; o alternativamente, de 0,5% a 2%.

Los grados de catalizador basado en cromo 963, 964, 969, o sus combinaciones se pueden obtener de cualquier

fuelle comercial tal como la división Grace Davison de W.R. Grace & Company de Columbia, Maryland. Son especialmente apropiados aquellos catalizadores que comprenden óxido de cromo soportado por una sílice-titania de alta porosidad como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 3.887.494 y 4.119.569, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad. A modo de ejemplo, el soporte se puede producir por gelificación simultánea de sílice, titania, y cromia. Tal gelificación se puede realizar poniendo en contacto silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio con una disolución ácida que contiene una sal de titanio tal como una disolución de sulfato de titanilo en ácido sulfúrico que contiene cromo, formando por ello un cogel, también conocido como hidrogel. Después de la gelificación, el cogel se puede envejecer a un pH de 7 a 8 durante varias horas a 80°C. A continuación se puede secar azeotrópicamente en un disolvente orgánico tal como hexanol para formar un xerogel. El contenido de titanio de este soporte puede variar de 1% a 10% en peso del catalizador. La superficie específica de este soporte es típicamente 550 m²/g, y el volumen de poro del soporte está típicamente en el intervalo de 2,2 cm³/g a 2,5 cm³/g.

La descripción adicional con respecto a los catalizadores basados en cromo soportados por sílice/titania se puede encontrar en las siguientes patentes: patentes de EE.UU. Nos. 4.405.501 y 4.436.886, que se refieren a los procesos de envejecimiento; patentes de EE.UU. Nos. 4.436.883 y 4.392.990, que se refieren a la calcinación en N₂; patentes de EE.UU. Nos. 4.081.407 y 4.152.503, que se refieren al secado azeotrópico usando hexanol; patente de EE.UU. No. 4.981.831; patentes de EE.UU. Nos. 4.294.724, 4.382.022, 4.402.864, y 4.405.768, y 4.424.320, que se refieren a la titanación; y las patentes de EE.UU. Nos. 2.825.721, 4.382.022, 4.402.864, 4.405.768, 3.622.521, 3.625.864, que se refieren a sílice-titania, siendo incorporadas todas las patentes precedentes como referencia aquí en su totalidad. Los catalizadores soportados de aluminofosfato se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.364.842, 4.444.965, 4.364.855, 4.504.638, 4.364.854, 4.444.964, 4.444.962, cada uno de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad. Los catalizadores soportados de alúmina fosfatada se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.444.966, 4.397.765, y 4.900.704, cada uno de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

El catalizador basado en cromo se puede activar usando cualquier técnica conocida después de introducir el cromo en el soporte. El catalizador se puede activar vía calcinación calentándolo en un medio oxidante. Por ejemplo, el soporte se puede calentar en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de 400°C a 1.000°C, alternativamente de 600°C a 900°C. Opcionalmente, la calcinación puede ir seguida de una etapa de reducción. La etapa de reducción se puede realizar, por ejemplo, calentando el soporte en presencia de monóxido de carbono (CO) a una temperatura en el intervalo de 200°C a 800°C. El catalizador se puede activar vía un procedimiento de reducción y reoxidación. Los procedimientos de reoxidación y reducción apropiados se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.151.122, 4.177.162, 4.247.421, 4.248.735, 4.297.460, 4.397.769, 4.460.756, 4.182.815, 4.277.587, cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

El cocatalizador de Cp de metal no de transición puede estar co-soportado con el catalizador basado en cromo. El cocatalizador de Cp de metal se carga sobre el soporte después de activarlo. El cocatalizador de Cp se puede combinar con el soporte, por ejemplo, impregnando el catalizador basado en cromo ya activado con una disolución orgánica (preferentemente hidrocarburo) que comprende el cocatalizador de Cp de metal. El catalizador de Cp de metal/Cr resultante se puede alimentar a continuación a un reactor de polimerización. El catalizador basado en cromo activado y el Cp de metal no de transición se pueden alimentar separadamente a una zona de polimerización. El catalizador de Cr y el compuesto de Cp se pueden alimentar ambos continuamente a un recipiente de contacto en el que reaccionan durante un periodo de 1 minuto a 10 horas, y desde donde los ingredientes en contacto se alimentan a la zona de polimerización. Las dos alimentaciones se pueden controlar de este modo precisa y continuamente durante la polimerización para determinar la correcta relación molar Cp/Cr, que a su vez controla las propiedades del polímero. De este modo se pueden hacer ajustes de la receta catalizador-cocatalizador a medida que se producen los polímeros.

El catalizador basado en cromo es particularmente apropiado para producir homopolímeros de polietileno, y copolímeros de monómero de etileno y comonómero de 1-hexeno. La densidad polimérica de tales copolímeros se puede controlar variando la relación de comonómero a monómero en el reactor.

Se puede usar cualquier método de polimerización apropiado conocido en la técnica, tal como polimerización en disolución, polimerización en suspensión, y polimerización en fase gaseosa. Se puede usar también cualquier reactor de polimerización conocido en la técnica que es capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir los homopolímeros o copolímeros descritos aquí. Tales reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de disolución o cualquiera de sus combinaciones. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores de disolución pueden comprender reactores de recipiente agitado o de autoclave. Tales reactores se pueden combinar en sistemas de reactor múltiple que funcionan en paralelo o en serie.

Se puede emplear cualquier manera conocida en la técnica para poner en contacto el monómero con el catalizador en la zona de reacción. Como se menciona previamente, el cocatalizador se puede co-soportar con el catalizador, o alternativamente se puede introducir separadamente en la zona de reacción. Los métodos de contacto apropiados incluyen métodos de lecho fluidizado, lecho gravitante, y lecho fijo. En una realización, las corrientes de catalizador y cocatalizador se alimentan ambas continuamente a una zona de reacción de pre-contacto previa a añadir la mezcla

al reactor de polimerización. En esta zona de reacción de pre-contacto, los dos componentes reaccionan entre sí a temperaturas que varían de -10°C a 100°C durante tiempos de residencia que típicamente varían de 1 minuto a 2 horas. Después de que los dos componentes han entrado en contacto entre sí durante la duración especificada, la combinación se alimenta a continuación continuamente al reactor de polimerización.

5 La polimerización se puede llevar a cabo usando una pluralidad de reactores de recipiente agitado en serie, paralelo, o sus combinaciones. Se pueden usar diferentes condiciones de reacción en los diferentes reactores. En otra realización, la polimerización se efectúa en un reactor de bucle usando polimerización en suspensión. Los reactores de bucle apropiados se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 5.565.175 y 6.239.235, que se incorporan como referencia aquí en su totalidad. Dentro del reactor de bucle, el catalizador y el cocatalizador se suspenden en un diluyente inerte y se agitan para mantenerlos en suspensión durante todo el proceso de polimerización. El diluyente es un medio en el que el polímero que se forma no se disuelve fácilmente. El diluyente puede ser isobutano en el que el polímero tiende a expandirse menos que en otros diluyentes. Se entiende que se pueden utilizar otros diluyentes cuando se estime apropiado por un experto en la técnica. Cuando se polimeriza etileno en el reactor de bucle, la cantidad de etileno presente está en el intervalo de 1% a 20% en peso del diluyente, o alternativamente de 3% a 8%. Cuando se usa un comonomero tal como 1-hexeno, se añade al reactor en una cantidad suficiente para dar un polímero que tiene una densidad deseada, que está usualmente en el intervalo de 0,92 a 0,96 g/cm³. En un reactor de bucle esta cantidad está típicamente en el intervalo de 0,1% a 20% en peso del diluyente.

20 Las condiciones de polimerización en suspensión se seleccionan para asegurar que el polímero que se está produciendo tiene ciertas propiedades deseables y está en la forma de partículas sólidas. La polimerización se lleva a cabo deseablemente por debajo de una temperatura a la que el polímero se expande o se disuelve. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede ser menor de 110°C, alternativamente en el intervalo de 50°C a 110°C. El sistema catalizador se pone en contacto con por lo menos un monómero a una presión suficiente para mantener el diluyente y por lo menos una porción del monómero en la fase líquida. Es decir, la presión dentro del reactor de bucle se puede mantener en el intervalo de 110 psi (758 kPa) a 700 psi (4.826 kPa) o más alta. Los procedimientos de polimerización en suspensión apropiados se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.424.341, 4.501.855, y 4.613.484, 4.589.957, 4.737.280, 5.597.892, y 5.575.979, cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad. La actividad y la productividad del sistema catalizador son relativamente altas. Tal como se usa aquí, la actividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado.

35 Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto a los catalizadores basados en cromo y/o procesos de polimerización en suspensión en las patentes de EE.UU. Nos. 3.887.494, 3.900.457, 3.974.433, 4.053.436, 4.081.407, 4.151.122, 4.294.724, 4.296.001, 4.345.055, 4.364.839, 4.364.841, 4.364.842, 4.364.854, 4.364.855, 4.392.990, 4.397.765, 4.402.864, y 4.405.501, cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

40 Se puede introducir hidrógeno (H₂) en la zona de reacción de polimerización para controlar el peso molecular. El H₂ se puede emplear a concentraciones iguales o menores de 3% en moles basadas en el número de moles totales del diluyente en un reactor de bucle, alternativamente de 0,1% en moles a 2% en moles. Polimerizar la olefina en presencia del cocatalizador y del hidrógeno ensancha la distribución de peso molecular del polímero y generalmente mejora las propiedades del polímero. Por ejemplo, el uso del cocatalizador junto con el hidrógeno da como resultado un incremento del índice de fusión (MI) y del índice de fusión de alta carga (HLMI) del polímero producido, mientras que el MI y el HLMI del polímero disminuyen cuando el cocatalizador se usa sin ningún hidrógeno presente. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la presencia del cocatalizador provoca que los sitios sobre el catalizador que usualmente producen polímero de bajo peso molecular se conviertan en sitios de cromoceno que rechazan el comonomero, por ejemplo, hexeno, y son más sensibles al H₂.

50 Cuando el cocatalizador de Cp de metal está incluido en el sistema catalizador añadido al reactor en presencia de hidrógeno, el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero formado aquí se incrementa mientras que el peso molecular promedio numérico (Mn) disminuye sustancialmente, comparado con usar el mismo sistema catalizador funcionando en las mismas condiciones de reactor en presencia de la misma cantidad de hidrógeno, pero sin el cocatalizador de Cp de metal. Típicamente, el Mw se puede incrementar en igual o más de 25%; alternativamente, igual o más de 50%; o alternativamente, igual o más de 80%. Puede dar como resultado también incrementos iguales o mayores de 100% dependiendo del tipo de catalizador y de la cantidad de hidrógeno y catalizador de Cp de metal usado. Adicionalmente, el Mn puede disminuir en igual o más del 20%; alternativamente, igual o más del 40%; alternativamente, igual o más del 50%; o alternativamente, en ocasiones igual o más del 60%.

55 Similarmente, el MI y LHMI del polímero producido se incrementan cuando se añade el cocatalizador de Cp de metal al reactor al que también se añade hidrógeno, comparado con el mismo polímero preparado con el mismo catalizador en las mismas condiciones de reactor pero en ausencia del cocatalizador de Cp de metal. El MI o HLMI típicamente aumenta en igual o más del 50%; alternativamente igual o más del 100%; o alternativamente igual o más del 500%. Se pueden incrementar incluso en igual o más de diez veces, dependiendo del tipo de catalizador, la cantidad de cocatalizador de Cp de metal usado, y la cantidad de hidrógeno usado.

Se proporcionan ventajosamente composiciones poliméricas o resinas producidas usando el catalizador basado en cromo junto con el cocatalizador de Cp de metal de transición que tiene propiedades únicas. Las composiciones poliméricas incluyen homopolímeros de polietileno y copolímeros de monómero de etileno y comonómero de 1-hexeno. Por ejemplo, las composiciones poliméricas tienen un peso molecular promedio en peso mayor de 100.000 g/mol. Alternativamente, el Mw, puede ser mayor de 250.000 g/mol; alternativamente, mayor de 400.000 g/mol; alternativamente, mayor de 500.000 g/mol; o alternativamente, mayor de 600.000 g/mol. Además, las composiciones poliméricas tienen anchas MWD's como se indica por los valores del índice de polidispersidad (PDI) mayores de 50; alternativamente, mayores de 70; o alternativamente, mayores de 90.

Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular de las composiciones poliméricas se obtienen usando un cromatógrafo de permeación de gel Waters 150 CV con triclorobenceno (TCB) como disolvente usando un caudal de 1 ml/min a una temperatura de 140°C. El TCB se estabiliza usando 2,6-Di-t-butil-4-metilfenol (BHT) a una concentración de 1,0 g/l. Se usa un volumen de inyección de 220 microlitros con una concentración nominal de polímero de 0,3 g/l a temperatura ambiente. La muestra de polímero se disuelve en TCB estabilizado calentándolo a de 160 a 170°C durante 20 horas mientras se realiza una agitación suave ocasional. El cromatógrafo de permeación de gel incluye dos columnas Waters HT-6E (7,8 mm x 300 mm). Las columnas se calibran con un estándar de polietileno lineal ancho (Resina BHB 5003 Marlex® de Chevron Philips Chemical Company) para el que se ha determinado el peso molecular.

La anchura reológica se refiere a la anchura de la región de transición entre newtoniana y de velocidad de cizalladura del tipo de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La anchura reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es una función de la estructura molecular o arquitectura de la resina. Suponiendo la regla de Cox-Merz, la anchura reológica se puede calcular ajustando las curvas de caudal generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que está representado por la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \left[1 + (T_{\text{r}} \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

en la que

E = viscosidad (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalladura (1/s)

"a" = parámetro de anchura reológica

T_r = tiempo de relajación (s) [describe la localización en el tiempo de la región de transición]

E₀ = viscosidad a cizalladura cero (Pa.s) [define la meseta newtoniana]

n = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de alta velocidad de cizalladura]

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia se mantiene en un valor constante. Los detalles de la significancia e interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber and H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad. Las composiciones poliméricas tienen parámetros de anchura reológica, es decir, parámetros "a" mayores de 0,15, como se determina a una temperatura de 190°C. Alternativamente, los parámetros "a" son mayores de 0,18; alternativamente, mayores de 0,19; o alternativamente, mayores de 0,20.

Además, los valores de viscosidad a cizalladura cero (E₀) de las composiciones poliméricas pueden ser menores de 108 Pa.s. En una realización, los valores E₀ son mayores de 105 Pa.s y menores de 108 Pa.s. En otra realización más, los valores de E₀ son mayores de 105 Pa.s y menores de 5x107 Pa.s. En otra realización más, los valores de E₀ son mayores de 105 Pa.s y menores de 107 Pa.s. En otra realización, los valores de E₀ son mayores de 105 Pa.s y menores de 5 x 106 Pa.s.

Con las composiciones poliméricas que tienen las previamente descritas propiedades se pueden formar artículos de fabricación o artículos finales usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, moldeo, o sus combinaciones. Por ejemplo, una resina polimérica se puede extruir en forma de una lámina, que se termoconforma a continuación en forma de un artículo de uso final tal como un recipiente, una taza, una bandeja, un palet, un juguete, o un componente de otro producto. Los ejemplos de otros artículos de uso final que se pueden formar con las resinas poliméricas incluyen tuberías, tambores, películas, botellas, fibras, etc. Serían evidentes para los expertos en la técnica artículos de uso final adicionales.

En una realización, se forman tuberías de las composiciones poliméricas precedentes usando, por ejemplo,

extrusión. Las densidades de las tuberías de polímero varían de 0,92 g/cm³ a 0,97 g/cm³. Alternativamente, las densidades varían de 0,93 g/cm³ a 0,965 g/cm³, alternativamente, de 0,94 g/cm³ a 0,96 g/cm³; o alternativamente, de 0,945 g/cm³ a 0,955 g/cm³. La densidad del polímero se determina en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión que se enfría a 15°C por hora y se acondiciona durante 40 horas a temperatura ambiente según la ASTM D1505 y la ASTM D1928, procedimiento C.

El índice de fusión de una resina polimérica representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,09 x 10⁻⁸ m (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2.160 g a 190°C. Adicionalmente, el índice de fusión a alta carga de una resina polimérica representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,09 x 10⁻⁸ m (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190°C. Los valores de MI de las tuberías de polímero están en un intervalo de 0,01 g/10 min a 10 g/10 min, o alternativamente de 0,1 a 10 g/10 min. Alternativamente, las tuberías de polímero pueden tener valores de MI en el intervalo de 0,05 g/10 min a 5 g/10 min; alternativamente de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min; o alternativamente, de 0,2 g/10 min a 0,5 g/10 min. Los valores de MI se determinan según la ASTM D1238. Las tuberías de polímero tienen valores de HLMI en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min; alternativamente, de 1 a 10 g/10 min; alternativamente, de 1 a 50 g/10 min; alternativamente, de 2 a 20 g/10 min; o alternativamente, de 4 a 15 g/10 min. Los valores de HLMI se determinan según la ASTM D1238 condición E. Además, los valores de la relación de cizalladura (HLMI/MI) de las tuberías de polímero son mayores de 80; alternativamente mayores de 100; alternativamente, mayores de 150; o alternativamente, mayores de 200.

El ensayo de impacto de Charpy es un método para predecir la resistencia de la tubería al rápido crecimiento rápido de fisuras a bajas temperaturas. En este ensayo, barras de plástico moldeado por compresión se enfrían a varias temperaturas, y se someten a un ensayo de impacto. Se registra la temperatura a la que aparece una fisura en transiciones de barras de dúctil a fallo de fractura, así como en la energía total a cada temperatura requerida para romper la barra. Los detalles del ensayo se pueden encontrar en la ASTM F2231. Los resultados se dan usualmente como 1) la temperatura de transición de dúctil a frágil Tdb (es decir, la temperatura crítica Charpy) y 2) la energía específica en la rotura a cierta temperatura de referencia, usualmente 0°C (es decir, la energía de impacto de Charpy). Cuanto más baja la Tdb y más alta la energía de impacto, mejor será la resistencia de la resina al rápido crecimiento de fisuras. Las tuberías de polímero descritas aquí tienen una baja Tdb menor de 0°C y una energía de impacto de Charpy mayor de 9 kJ/m² (50 J/m). Alternativamente, la Tdb es menor de -5°C; alternativamente menor de -10°C; o alternativamente, menor de -20°C. Alternativamente, la energía de impacto de Charpy es mayor de 13 kJ/m² (75 J/m), alternativamente, mayor de 17 kJ/m² (100 J/m) o alternativamente, mayor de 22 kJ/m² (125 J/m).

La resistencia de una tubería al lento crecimiento de fisuras se mide presurizando una sección de una tubería entallada (ASTM F1474; ISO 13479). La resistencia de un material de tubería al lento crecimiento de fisuras está bien estudiada y documentada. Típicamente, la resistencia al lento crecimiento de fisuras de productos de tubería mejora al incrementar el peso molecular, disminuir la cristalinidad (o densidad) de la resina de partida, y la colocación apropiada de ramificaciones de cadena corta en la distribución de peso molecular. La resistencia inherente de una tubería al lento crecimiento de fisuras se mide en ensayos tales como el ensayo de tracción con entalla de Pennsylvania (PENT; ASTM F1473) usando muestras moldeadas por compresión. Las barras de muestra se someten a una carga constante a 80°C hasta que finalmente se rompen. Las tuberías de polímero descritas aquí muestran valores de alto PENT de más de 500 horas; alternativamente, más de 700 horas; o alternativamente más de 1.000 horas.

En otra realización, las composiciones poliméricas previamente descritas se moldean por soplado en forma de botellas. Los valores de MI de las botellas moldeadas por soplado están en el intervalo de 0,01 a 10 g/10 min; o alternativamente, de 0,1 a 10 g/10 min. Alternativamente, las botellas moldeadas por soplado pueden tener valores de MI en el intervalo de 0,1 g/10 min a 1 g/10 min; alternativamente, de 0,15 g/10 min a 0,5 g/10 min; o alternativamente, de 0,18 g/10 min a 0,4 g/10 min. Las botellas moldeadas por soplado también tienen valores de HLMI en el intervalo de 1 a 1.000 g/10 min; alternativamente de 1 a 10 g/10 min; alternativamente de 5 a 100 g/10 min; alternativamente de 10 a 80 g/10 min; alternativamente, de 15 a 50 g/10 min; o alternativamente, de 18 a 35 g/10 min.

La resistencia a la fisuración por tensión medioambiental (ESCR) mide la resistencia de un polímero al ataque químico y se puede determinar usando la ASTM D 1693, condición A y condición B. Para las botellas moldeadas por soplado que tienen valores de HLMI que varían de 15 a 30 g/10 min y densidades mayores o iguales a 0,952, tanto sus valores de ESCR-A como sus valores de ESCR-B son mayores de 250; alternativamente, mayores de 500; alternativamente, mayores de 800; o alternativamente, mayores de 1.000.

Un polímero a menudo tiende a expandirse durante la extrusión de moldeo por soplado. El porcentaje de aumento de peso mide la cantidad que la resina moldeada se expande inmediatamente cuando sale de la boquilla. Es una medida de la "memoria" de las cadenas poliméricas ya que buscan relajarse y de este modo volver a formar la forma de polímero. El aumento de peso es un parámetro importante ya que determina lo ajustada que debe estar la abertura de la boquilla para proporcionar un peso de botella constante. Si una resina tiene alto aumento de peso, la abertura de la boquilla requerida será más estrecha para hacer el peso apropiado de la parte. Haciéndolo así, requerirá más alta tensión para empujar la resina a través de la boquilla que una resina de menor aumento de peso. El aumento de peso se define como la relación de la abertura de la boquilla al grosor de pared de la botella final. Los

valores de aumento de peso de las composiciones poliméricas descritas aquí son usualmente menores de 700; alternativamente menores de 500; alternativamente menores de 450; o alternativamente menores de 400.

5 Cuando un polímero se somete a velocidades de cizalladura crecientes durante la extrusión, finalmente se desliza o experimenta una denominada fractura de la masa fundida. En una realización, las velocidades de cizalladura en el comienzo de la fractura de la masa fundida para los polímeros moldeados por soplado son mayores de 22.000/s. Alternativamente, las velocidades de cizalladura son mayores de 24.000/s, alternativamente, mayores de 26.000/s; o alternativamente, mayores de 28.000/s.

Ejemplos

10 Habiendo descrito generalmente la invención, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y sus ventajas. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no se desea que limiten la memoria descriptiva o las reivindicaciones siguientes de ninguna manera.

Ejemplo 1

15 Un catalizador de óxido de cromo/silíce-titania de grado 963 obtenido de W.R. Grace Company se activó en aire a 800°C. Para activar el catalizador, se colocaron 10 gramos en un tubo de cuarzo de 4,4 cm (1,75 pulgadas) provisto de un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el catalizador estaba soportado sobre el disco, se sopló aire seco hacia arriba a través del disco a una velocidad lineal de 1,6 a 1,8 pies cúbicos (de 0,045 a 0,051 metros cúbicos) por hora. Se encendió a continuación un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y se elevó la temperatura a una velocidad de 400°C por hora hasta la temperatura indicada, es decir, 800°C. A esa temperatura el catalizador se dejó fluidizar durante tres horas en el aire seco. La temperatura se bajó a continuación a 350°C cuando se expulsó fuera el aire con nitrógeno seco, y a continuación se redujo el catalizador en presencia de monóxido de carbono (CO) durante 30 minutos. Después de una expulsión final de CO con nitrógeno, se recogió el catalizador y se almacenó en nitrógeno seco, donde estaba protegido de la atmósfera hasta que esté listo para el ensayo. No se permitió nunca que experimentara ninguna exposición a la atmósfera.

25 El catalizador se empleó a continuación en cuatro experimentos diferentes para polimerizar etileno. Los experimentos de polimerización se efectuaron en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino que funciona a 400 rpm. El reactor estaba rodeado por una camisa de acero que contiene metanol en ebullición y conectado a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y camisa, que permitió el control preciso de la temperatura con una precisión de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónico.

30 A menos que se diga lo contrario, una pequeña cantidad (normalmente de 0,01 a 0,10 gramos) del catalizador se cargó primero en nitrógeno al reactor seco. A continuación se añadieron 0,6 litros de isobutano líquido al reactor, seguido de una disolución que contiene el cocatalizador de Cp de metal no de transición, y finalmente otros 0,6 litros de isobutano líquido. A continuación se calentó el reactor hasta 95°C, seguido de la adición de 30 psig (207 kPa) de hidrógeno gaseoso (H₂). Finalmente se añadió etileno al reactor para igualar una presión fijada de 550 psig (3.792 kPa). La mezcla de reacción se agitó durante una hora. A medida que se consumía etileno, más etileno fluía dentro del reactor para mantener la presión. Se anotó la actividad registrando el flujo de etileno al reactor para mantener la presión establecida.

40 Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recoger un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor estaba limpio sin indicaciones de ninguna escama, revestimiento, u otras formas de ensuciamiento. El polvo de polímero se retiró a continuación y se pesó. La actividad se especificó como gramos de polímero producido por gramo de componente óxido sólido cargado por hora.

45 El experimento 1 se realizó en ausencia de un cocatalizador, los experimentos 2 y 3 se efectuaron usando diferentes cantidades del trimetilsililciclopentadienillitio (TMS-Cp-Li) como cocatalizador, y el experimento 4 se efectuó usando bisciclopentadienilmagnesio (Cp₂Mg) como cocatalizador. La tabla 1 a continuación proporciona detalles con respecto a cada experimento y los valores de MI, HLMI, HLMI/MI, Mn, Mw, y PDI de la resina polimérica producida en cada experimento. Los métodos usados para determinar tales valores se describen anteriormente. Como se muestra en la Tabla 2, los valores MI y HLMI se incrementaron sustancialmente cuando se usó un cocatalizador de Cp de metal no de transición con H₂. Cuando se usó sin H₂, el índice de fusión de hecho disminuyó, avalando de este modo la teoría de que los sitios de cromocenilo se forman sobre el catalizador cuando se usan el cocatalizador e H₂. Además, la anchura de la MWD, es decir, el PDI, se incrementó cuando se usó el cocatalizador con H₂.

Ejemplo 2

55 Se obtuvo un catalizador de Cr/silíce-titania de grado 969MPI de W.R. Grace y se activó en aire a 650°C de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Se redujo a continuación en presencia de CO a una temperatura de 370°C. El catalizador se empleó a continuación en varios experimentos para polimerizar etileno a 95°C como se describe en el Ejemplo 1. La mayor parte pero no todos los experimentos se realizaron en presencia de H₂. Algunos experimentos se efectuaron sin usar cocatalizador, y algunos experimentos se efectuaron usando cocatalizador de

5 Cp₂Mg, uno de los cuales adicionalmente usó cocatalizador de trietilaluminio (TEA). Otros experimentos se efectuaron usando cocatalizador de CpLi. La Tabla 2 a continuación proporciona detalles respecto a cada experimento y los valores de MI, HLMI, HLMI/MI, Mn, Mw, y PDI de las resinas poliméricas producidas en cada experimento. Los métodos usados para determinar tales valores se describen anteriormente. Como se muestra en la Tabla 2, los valores de MI y HLMI generalmente se incrementaron cuando se usó un cocatalizador de Cp de metal no de transición con H₂. Además, la anchura de la MWD, es decir, el PDI, se incrementó cuando se usó el cocatalizador con H₂.

Ejemplo 3

10 Un catalizador de Cr/sílice-titania de grado 963 obtenido de W.R. Grace Corp. se calcinó en aire a 650°C como se describe anteriormente en el Ejemplo 1. Se redujo a continuación en presencia de CO a una temperatura de 370°C. El catalizador se empleó a continuación en dos experimentos diferentes para polimerizar etileno como se describe en el Ejemplo 1. Un experimento se efectuó en ausencia de un cocatalizador y en ausencia de H₂. El otro experimento se efectuó usando Cp₂Mg como cocatalizador, y en presencia de H₂. La Tabla 3 a continuación proporciona detalles respecto a cada experimento y los valores de MI, HLMI, HLMI/MI, Mn, Mw, y PDI de la resina polimérica producida en cada experimento. Los métodos usados para determinar tales valores se describen anteriormente. Como se muestra en la Tabla 3, los valores de MI y HLMI generalmente se incrementaron sustancialmente cuando se usó un cocatalizador de Cp₂Mg con H₂. Además, la anchura de la MWD, es decir, el PDI, se incrementó cuando se usó el cocatalizador con H₂.

Ejemplo 4

20 Se obtuvo un catalizador de Cr/sílice-titania de grado 969MPI de W.R. Grace Corp. y se calcinó en aire a 650°C como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador y 4 ppm de cocatalizador de Cp₂Mg basado en el peso del isobutano añadido se emplearon en tres experimentos para polimerizar etileno en presencia de H₂ a 95°C y 30 psig (207 kPa). El catalizador se redujo en presencia de CO a una temperatura de 371°C antes de dos de los tres experimentos. Se usó adicionalmente un cocatalizador de trietilaluminio en uno de estos experimentos. El catalizador y el(los) cocatalizador(es) se suspendieron en un diluyente de isobutano dentro de un reactor de bucle de tubo durante estos diferentes experimentos. La Tabla 4 a continuación proporciona detalles con respecto a cada experimento y los valores de MI, HLMI, HLMI/MI de las resinas poliméricas producidas en cada experimento. Los métodos usados para determinar tales valores se describen anteriormente. Estos valores mejoraron cuando se usó cocatalizador de TEA para complementar el catalizador de Cp₂Mg. En el experimento en el que el catalizador no se había reducido de antemano, el catalizador exhibía poca actividad. Para las Tablas 1-4, la actividad se expresa en gramos de resina producida por gramo de catalizador por hora. La productividad se expresa en gramos de resina producida por gramo de catalizador.

Tabla 1

Exp. N°	Tratamiento de Cp de metal no de transición	Carga de catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo del experimento (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMi (g/g/10 min)	HLMi/MI	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
1 referencia	Ninguno	0,0452	69,5	74,5	1538	1238	0,12	7,6	63	15,4	165,2	10,7
2	4 ppm de TMS-Cp-Li	0,1796	279	54	1553	1726	0,18	25,4	141	6,3	367,5	58,2
3 referencia	11,3 ppm de TMS-Cp-Li	0,1176	155	50	1318	1582	0,945	107,6	114	5,1	238,5	46,6
4	4 ppm de Cp ₂ Mg	0,0891	74,5	77,1	836	651	1,58	224,3	142	4,3	255,0	59,3

Tabla 2

Exp. N°	Tratamiento de Cp de metal no de transición	H ₂ , psig en Rx	Carga de catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo del experimento (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLM (g/10 min)	HLM/MI	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
5 referencia	Ninguno	0	0,0536	133	62	2481	2401	0	0,4		32,8	724,4	22,0
6 referencia	Ninguno	30	0,0848	267	68	2624	2315	0	0,81		33,4	641,0	19,2
7 referencia	1 ppm de Cp ₂ Mg	30	0,1054	208	60	1973	1973	0	0,95		21,7	812,3	37,5
8	2 ppm de Cp ₂ Mg	30	0,1045	143	70	1368	1173	0	2,05		15,6	851,2	54,7
9	4 ppm de Cp ₂ Mg	30	0,0798	61	64	764	717	0	4,6		13,0	753,6	58,0
10	5,4 ppm de Cp ₂ Mg	30	0,1042	50	60	480	480	0,017	6,92	407	10,2	574,9	56,4
11	4 ppm de Cp ₂ Mg + 8 ppm de TEA	30	0,0998	105	65	1052	971	0,033	8,7	263	10,4	554,5	53,2
12 referencia	6 ppm de Cp ₂ Mg	0	0,0982	50	60	509	509	0	0				
13 referencia	1 ppm de CpLi	30	0,0942	61	68	648	571	0	1,52		20,2	675,4	33,5
14 referencia	4 ppm de CpLi	30	0,1014	27	63	266	254	0	2,84				

Tabla 3

Exp N°.	Tratamiento de Cp de metal no de transición	H ₂ , psig en Rx	Carga de catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo del experimento (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
15 referencia	Ninguno	0	0,0436	168	94	3853	2459	0	0,79		20,2	736,0	36,4
16	1 ppm de Cp ₂ Mg	30	0,0566	70	60	1237	1237	0,0254	6,55	258	7,2	838,5	116,3

Tabla 4

Exp. N°	Reducción con CO	Otro cocatalizador	Carga de catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo experimento (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/g/10 min)	HLMI/MI
17	Ninguna	Ninguno	0,0873	2	53	23	26			
18	271C	Ninguno	0,0798	61	64	764	717	0	4,6	
19	371C	8 ppm de TBA	0,0998	105	65	1052	971	0,033	8,7	263

Ejemplo 5

Un catalizador de Cr/silicio-titania de grado 963 se calcinó en aire a 800°C y se redujo en presencia de CO a temperatura de 370°C, como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se empleó a continuación en tres diferentes experimentos para polimerizar etileno en presencia de H₂ a 95°C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Se efectuó un primer experimento usando TMS-Cp-Li como cocatalizador, se efectuó un segundo experimento usando Cp₂Mg como cocatalizador, y se efectuó un tercer experimento sin usar cocatalizador. La Figura 1 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas poliméricas producidas en estos experimentos. Las anchuras de las distribuciones de peso molecular de las resinas poliméricas producidas usando los cocatalizadores de Cp de metal no de transición eran mayores que las de la resina polimérica producida en ausencia de tal cocatalizador. Fueron desplazadas también hacia la izquierda, indicando un efecto exagerado del H₂ debido a la influencia del compuesto de Cp.

Ejemplo 6

Un catalizador de Cr/silice-titania de 969MPI se calcinó en aire a 650°C como se describe en el Ejemplo 1. Se redujo a continuación en presencia de CO a una temperatura de 370°C. El catalizador se empleó a continuación en varios experimentos para polimerizar etileno en presencia de H₂ a 95°C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Todos los experimentos excepto uno se efectuaron usando cocatalizador de Cp₂Mg, y se efectuó un experimento adicional usando 8 ppm de catalizador de TEA junto con el cocatalizador de Cp₂Mg. La Figura 2 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas poliméricas producidas en estos experimentos. De nuevo, las anchuras de las distribuciones de peso molecular de las resinas poliméricas producidas usando los cocatalizadores de Cp de metal no de transición eran mayores que las de la resina polimérica producida en la ausencia de tal cocatalizador. También estaban desplazadas hacia la izquierda, indicando el efecto del H₂.

Ejemplo 7

El catalizador de Cr/silice-titania de grado 969MPI se calcinó en aire a 600°C y se redujo en presencia de CO a una temperatura de 370°C como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se empleó a continuación en dos diferentes experimentos para polimerizar etileno en presencia de H₂ a 95°C y 30 psig (207 kPa) como se describe en el Ejemplo 1. Se efectuó un primer experimento usando CpLi como cocatalizador, y se efectuó un segundo experimento sin usar cocatalizador. La Figura 3 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas poliméricas producidas en estos experimentos. La anchura de la distribución de peso molecular de la resina polimérica producida usando el cocatalizador de CpLi era ligeramente mayor que la de la resina polimérica producida en la ausencia de tal cocatalizador. De nuevo, estaba desplazada hacia la izquierda, indicando que el efecto del H₂ estaba exagerado por el cocatalizador.

Ejemplo de referencia 8

Se siguió el siguiente procedimiento para producir resinas poliméricas en un reactor de planta piloto. Se activaron cantidades mayores de catalizador de Cr/silice-titania de grado 964 que en los ejemplos previos por calcinación en aire a 650°C para uso en un reactor de bucle de 87 l (23 galones). A continuación se cargaron 680 gramos (1,5 libras) del catalizador al horno de acero inoxidable de 0,15 m (6 pulgadas), que se calentó por medio de bobinas de calentamiento eléctrico que lo rodean. Aire seco subió a través de una placa de rejilla de metal sinterizado a una velocidad de 0,036 a 0,06 metros (de 0,12 a 0,20 pies lineales) por segundo para fluidizar el catalizador. El catalizador se calentó hasta la temperatura deseada, es decir, 650°C en este ejemplo, durante un periodo de cinco horas. Se mantuvo a esa temperatura durante otras seis horas. Al catalizador se le dio un tratamiento final en monóxido de carbono (CO) antes de ser descargado del horno y almacenado en nitrógeno. Esto se hizo para reducir el cromo hexavalente a su estado divalente. Esto se consiguió enfriando el catalizador de 650°C a 370°C fluidizando el catalizador en aire seco. El aire se reemplazó a continuación por nitrógeno durante 10 minutos, y a continuación se añadió 10% de CO en volumen del gas total. Este tratamiento con CO duró 1 hora, después de la cual el catalizador se limpió por lavado con nitrógeno durante 1 hora y se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó en nitrógeno seco hasta su uso. Se recuperó de 65% a 85% del peso del catalizador cargado. El peso perdido era agua y material muy fino.

Aunque el catalizador hexavalente original era usualmente naranja o amarillo, este catalizador divalente reducido parecía azul y quimioluminescía brillantemente cuando se exponía a oxígeno.

El catalizador activado se empleó en varios experimentos con diferentes cantidades de catalizador de Cp₂Mg para polimerizar etileno que se había secado sobre alúmina activada. Se usó como diluyente isobutano líquido que se había desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina.

El reactor era un bucle de tubería de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido y que tiene un volumen de 87 litros (23 galones). La presión del reactor era 4.137 kPa (600 psig). La temperatura del reactor se varió en el intervalo de 88°C a 94°C. Se hizo funcionar el reactor para tener un tiempo de residencia de 1,25 horas. El catalizador se añadió a través de un alimentador de circulación esférico de retención de 0,35 cm³. En condiciones estacionarias la velocidad de alimentación de isobutano era 46 l/h y la velocidad de alimentación de etileno era 13,6 kg/h (30 lbs/h). La concentración de etileno en el diluyente era de 8 a 12% en moles. Se añadió hidrógeno en concentraciones que

varían de 0,4 a 1,1% en moles basado en los moles totales del diluyente. El cocatalizador de Cp_2Mg se añadió en concentraciones que varían de 0,25 a 1,1 partes por millón en peso del diluyente. El cocatalizador de Cp_2Mg se añadió en forma de corriente de hidrocarburo a un recipiente de precontacto al que se añadió también continuamente el catalizador. El flujo de isobutano a través del recipiente de precontacto se ajustó de modo que el tiempo de contacto entre el catalizador y el cocatalizador era de 20 minutos de media. Después de este periodo de tiempo, el catalizador y cocatalizador en contacto se alimentan a continuación al reactor. Para prevenir la acumulación de carga estática en el reactor, se añade usualmente una pequeña cantidad (<5 ppm de diluyente) de agente antiestático STADIS 450 vendido por Octel Corp. El polímero se retiró del reactor con un caudal de 11,3 kg/hora (25 lbs/hora) y se recuperó en una cámara de separación. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en nitrógeno de 60 a 80°C.

Los polímeros producidos en estos experimentos se soplaron en forma de películas de 25 micrómetros [1 mil (0,001 pulgada)] de grosor en una línea de producción de alta densidad. La línea usada era un extrusor Davis-Standard de 0,038 m (1,5 pulgadas) de diámetro con L/D de 24:1, que tiene una temperatura del cilindro de 210°C a 230°C, una velocidad del tornillo de 30 rpm, y una producción de 37,4 kg a 39,6 kg (de 17 a 18 libras) por hora, que alimenta una boquilla Sano de 0,051 m (2 pulgadas) de diámetro que tiene una abertura de 890 micrómetros (35 mil). Se soplaron películas de típicamente 25-12 micrómetros [0,001-0,0005 pulgadas (de 1 a 0,5 mil)] con una relación de soplado de 4:1 y una velocidad de producción de 19,8 m/min (65 pies/min). Las alturas de la línea de congelación eran usualmente de 0,36 m (14 pulgadas). Después de enfriar, la película pasó a través de un marco A con una anchura aplanada resultante de 0,32 m (12,5 pulgadas).

Se ensayaron varias propiedades de las películas producidas usando el cocatalizador de Cp_2Mg y se compararon con las mismas propiedades de una película de 25 micrómetros [1 mil (0,001 pulgada)] de grosor producida de una resina de película de alta densidad comercial vendida por Chevron Phillips Chemical Company LLC y sus concesionarios como resina TR-130. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 5 a continuación. En particular, la densidad e índice de fusión de cada resina de película se determinó de la manera descrita previamente. Cada película se sometió al ensayo de impacto con dardo según la ASTM D 1709-75. El ensayo de impacto con dardo es un método de ensayo estándar para determinar la resistencia al impacto de películas de polietileno. Es la energía necesaria para romper una película de un milímetro de grosor por el impacto de un dardo que cae libremente. Este método establece el peso del dardo que cae desde una altura de 66,04 cm (26 pulgadas), que provoca que se rompan el 50% de las muestras. Todas excepto una de las películas producidas con Cp_2Mg tenían impactos de dardo mayores que el de la película producida con TR-130 comparable. Otra medida de la resistencia de la película es la resistencia al impacto Spencer (conocida también como la resistencia al impacto del péndulo). Se determinó también la resistencia al impacto de Spencer de cada película según la ASTM D 3420. Estos valores de las películas producidas con Cp_2Mg eran más altos o similares a los de la película producida con TR-130.

Cada película se sometió adicionalmente a un ensayo de resistencia al desgarro según la ASTM D 1922. Este ensayo es un método de ensayo estándar para determinar la resistencia a la propagación del desgarro de una película polimérica y es una modificación del ensayo de desgarro de Elmendorf usado para papel. El método determina la energía media en gramos requerida para propagar un desgarro a través de 0,064 m (2,5 pulgadas) de película en dirección de extrusión de la máquina (MD) o dirección transversal (TD) como se indica. La resistencias al desgarro MD y TD de las películas producidas con Cp_2Mg eran sustancialmente mayores que aquellas de la película producida con TR-130.

La Tabla 5 muestra también la carga del motor en amperios y la presión de la boquilla en psig generada mientras se procesa la película. Indican la cantidad de resistencia que ofrecía el polímero fundido contra el tornillo. Se puede ver que los polímeros producidos con un cocatalizador de Cp de metal en general se procesaron con mayor facilidad que el polímero de control, aunque muchos de ellos tenían mayores valores de viscosidad en fundido (menores valores de índice de fusión). Esta facilidad de procesamiento puede determinar la velocidad a la que se puede procesar la película y de este modo la capacidad de una línea de película.

Ejemplo 9

Como se muestra en la Tabla 6, se usaron catalizadores de Cr/sílice-titania de grados 963 y 964 de W.R. Grace para producir resinas poliméricas en un reactor de planta piloto como se describe anteriormente en el Ejemplo 8. Los catalizadores se activaron a 600°C y 650°C, seguido en muchos casos de reducción en CO a 370°C. La temperatura del reactor era de 82 a 91°C, la concentración de etileno era de 10 a 14% en moles del diluyente, y la concentración de hidrógeno era de 0,3 a 0,4% en moles del diluyente. Como se indica en la Tabla 6, se usó un cocatalizador de Cp_2Mg en la mayor parte de los experimentos en concentraciones que varían de 0,25 a 1 ppm basado en el peso del diluyente. Sin embargo, se efectuó un experimento sin cocatalizador y se efectuó otro experimento con TEB como cocatalizador.

Las resinas poliméricas producidas en estos experimentos se extruyeron en forma de tuberías. La extrusión de la tubería se efectuó fundiendo y transportando pelets de polietileno a una forma anular y solidificando esa forma durante un procedimiento de enfriamiento. Todas los productos de tubería ensayados en este estudio se fabricaron usando un extrusor de un solo tornillo Davis-estándar (smoothbore) de 0,08 m (2 pulgadas) y una temperatura establecida de 220°C en el extrusor y boquilla. Las muestras se extruyeron a 330 kg/h (150 libras/h) usando un

tornillo Barrier. Las temperaturas de fusión variaban de 232 a 238°C. Se usó una boquilla de 0,05 m (2 pulgadas). Para enfriar la tubería y “congelar” las dimensiones deseadas, se consiguió el enfriamiento por el uso de varios recipientes de agua en los que la tubería se roció con agua sobre el exterior de la tubería. De este modo, la tubería se enfrió desde la superficie exterior hasta la superficie interior. Para D2513 “Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing, and Fittings”, la máxima excentricidad del grosor de la pared es 12% y la máxima ovalidad es 5%. Las resinas producidas usando cocatalizadores de Cp de metal caían dentro de estos valores.

Se ensayó como control una resina de tubería de TR-480 vendida por Chevron Phillips Chemical Company y hecha de un catalizador basado en cromo. Además, se ensayó como control una resina de polietileno H516 vendida por Chevron Phillips Chemical Company. Se preparó usando un catalizador de Ziegler-Natta en un proceso bimodal. Se produjo una tercera resina de control usando el mismo catalizador pero se usó un cocatalizador diferente, es decir, trietilboro.

Se ensayaron varias propiedades de las tuberías, y los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 6. La HLMI, densidad, Mw, Mn, y PDI de cada resina, y la temperatura crítica de Charpy, energía de Charpy, y PENT de cada tubería se ensayaron usando los métodos descritos previamente. Normalmente el PENT se incrementa cuando la densidad de la resina disminuye. Sin embargo, se puede ver en la tabla que algunos de los polímeros descritos aquí, a pesar de tener densidades más altas, también tienen mayores valores de PENT que las resinas de control que son incluso equivalentes a la resina H516 de grado bimodal, que es más difícil de fabricar y procesar en forma de tubería. Las temperaturas críticas de Charpy eran también mucho más bajas para los polímeros descritos aquí, que indica alta resistencia a la rápida propagación de grietas. La energía total adsorbida (impacto Charpy a 25°C) era también muy alta para todos los polímeros descritos aquí con relación a las resinas de control.

Se efectuaron también en estos polímeros ensayos de detección de tensión circunferencial PE-100 estándar. En este ensayo, una longitud de 0,60 m (dos pies) de tubería se presurizó a la presión indicada y a continuación se sumergió en un baño de agua a la temperatura indicada. Se registró a continuación el periodo de tiempo que duró cada tubería (la media de tres).

Ejemplo de referencia 10

Se usó un catalizador de Cr/sílice-titania de grado 964 de W.R. Grace para producir resinas poliméricas en un reactor de planta piloto como se describe anteriormente en el Ejemplo 8. El catalizador se activó a 650°C y se redujo en presencia de CO a una temperatura de 370°C. El catalizador se empleó con diferentes cantidades del cocatalizador de Cp₂Mg en varios experimentos para polimerizar etileno a de 24 a 102°C en presencia de 0,3 a 0,4% en moles de H₂ basado en el diluyente de isobutano. El contenido de etileno en el reactor era de 10% en moles de etileno basado en el diluyente de isobutano. Los polímeros resultantes y sus propiedades se muestran en la Tabla 7.

Los polímeros producidos son útiles para aplicaciones de moldeo por soplado. Las evaluaciones de moldeo por soplado se efectuaron soplando una botella de 3,8 l (un galón) (105,1 gramos) en una máquina de moldeo por soplado de una sola cabeza UNILOY 2016 (vendida por Uniloy Milacron Inc.) usando una boquilla de 2,5 pulgadas de diámetro, boquilla divergente de 20 grados, posición del acumulador del 32%, tiempo de soplado de 8,5 segundos, retraso de soplado 0,10 segundos, retraso de presoplado 0,75 segundos y temperatura de moldeo de 7°C (45°F). Se usó una velocidad de tornillo recíprocante de 45 rpm, proporcionando extrusión de parísón a velocidades de cizalladura mayores de 10.000/s a través de la boquilla.

La facilidad de procesado el polímero durante el moldeo por soplado se determinó usando medidas conocidas. La primera medida, listada como “salida” en la Tabla 7, se calculó del tiempo de ciclo de la máquina y el peso de la botella y rebaba. Esta medida describe la velocidad de producción de botellas en libras de polímero por hora a la que la resina en cuestión se moldeó por soplado en forma de botellas durante el funcionamiento normal, y describiría la velocidad comercial de la producción de botellas. La segunda medida era el tiempo del ciclo, es decir, el tiempo necesario para fabricar la botella y se midió en segundos. Otra medida de la facilidad de procesado es la presión en la cabeza, que mide la presión máxima en la placa de la boquilla durante la extrusión de la botella. En otras palabras, es la presión en la placa de la boquilla cuando se están soplando las botellas.

Se determinaron también los valores de aumento de peso previamente discutidos para los polímeros durante el moldeo por soplado como se muestra en la Tabla 7. Otra medida del aumento es el aumento de la boquilla o el aumento de diámetro, que es la relación del diámetro del parísón al diámetro de la boquilla. Estos números se refirieron a una resina de polietileno de moldeo por soplado comercial estándar conocida como resina MARLEX® 5502BN, que se obtuvo de Chevron Phillips Chemical Company.

El comienzo de la fractura de la masa fundida de cada resina se evaluó en la misma máquina UNILOY abriendo la abertura de la boquilla y extruyendo la resina. La velocidad de cizalladura se incrementó constantemente incrementando las rpm del tornillo. El comienzo eran las rpm a las que el parísón mostró signos visibles de fractura de la masa fundida, tal como un aspecto de piel de tiburón o una superficie distorsionada. Esta velocidad se trasladó a continuación a la velocidad de cizalladura listada en la Tabla 7. Un alto valor indicó que el polímero se podría procesar a más altas velocidades sin fractura de la masa fundida.

5 También se ensayó la resistencia a la fisuración por estrés medioambiental usando diez botellas de 3,78 litros (1 galón) hechas como se describe anteriormente en una máquina UNILOY 2016. Las botellas se llenaron con una disolución de detergente Orvus-K al 10%, se cerraron y se colocaron en una habitación caliente a 60°C (40°F). Se anotaron los fallos de las botellas cada día hasta que todas se habían roto, y se calculó el tiempo medio de fallo del 50% para cada conjunto.

10 La dureza de la botella de las diez botellas de 3,78 litros (1 galón) se midió por el ensayo de impacto Izod (Izod Impact, notched (kJ/m²): ASTM D256(a)-84). Un número más alto indicaba mayor dureza. También se realizaron ensayos de impacto por caída para medir la dureza de las botellas llenando las botellas de 3,78 litros (1 galón) completamente de agua y a continuación sellando las botellas por medio de un cierre roscado. Estas botellas llenas de líquido se dejaron caer a continuación desde una posición vertical sobre una superficie plana desde niveles progresivamente más altos hasta de 3,7 m (12 pies) o hasta que la botella se rompió por el impacto. Se usó una nueva botella para cada caída.

15 Basado en los resultados mostrados en la Tabla 7, se encontró que varias propiedades de las botellas producidas usando el cocatalizador de Cp₂Mg (los polímeros descritos aquí) eran superiores cuando se comparaban con las mismas propiedades de botellas producidas de la resina de polietileno estándar MARLEX® HHM 5502BN vendida por Chevron Phillips Chemical Company. Esta resina, que se ha vendido durante 35 años, se ha convertido en un estándar de la industria debido a sus excelentes características de procesado. Sin embargo, se puede ver en la Tabla 7 de los tiempos de ciclo, velocidades de producción, velocidades de cizalladura de fractura de la masa fundida, y presión de la cabeza que los polímeros descritos aquí se procesan mejor. Se puede ver que los polímeros descritos aquí tenían superior ESCR y propiedades de impacto. Sus valores de ESCR eran más de diez veces mayores que los de la resina MARLEX® HHM 5502BN. Los polímeros descritos aquí exhibían adicionalmente una menor expansión.

25 Se comparó también una resina comercialmente disponible conocida como resina bimodal ALATHON® L54400S, que es vendida por Equistar Chemicals, LP. Esta resina bimodal es conocida por su alto ESCR. Los resultados en la Tabla 7 a continuación indican que los polímeros producidos usando el cocatalizador de Cp de metal exhibían también altos valores de ESCR. De hecho, tanto los valores de ESCR ASTM como la ESCR de la botella de estos polímeros eran bastante sorprendentes. El impacto Izod y las propiedades de caída de la botella de los polímeros producidos usando el cocatalizador de Cp de metal eran también muy buenos comparados con las resinas de control.

Tabla 5

	1	2	3	4	5	6
Resina						
MgCp ₂ Añadido (ppm)	0,25	0,25	0,5	1,1	1,1	TR130 comercial
Densidad (g/cm ³)	0,937	0,936	0,937	0,938	0,934	0,937
MI (g/10 min)	0,31	0,33	0,28	0,29	0,16	0,28
Mn (kg/mol)	13,97	10,05	15,67	7,1	10,14	13,8
Mw (kg/mol)	197,49	226,16	114,23	168,41	283,86	227,00
Mn/Mw	14,14	22,50	7,29	23,72	28,0	16,5
Eta(0) (Pa.s)	3,08 x 10 ⁵	5,13 x 10 ⁵	8,65 x 10 ⁵	1,36 x 10 ⁶	2,95 x 10 ⁶	4,56 x 10 ⁵
Tau (s)	6,75 x 10 ⁻¹	1,34	2,40	8,07	14,5	1,34
Parámetro "a" de CY	1,75 x 10 ⁻¹	0,1606	0,155	0,157	0,1473	0,1729
Impacto de dardo (g)	83	80	90	50	113	81
Impacto Spencer (g)	0,45	0,63	0,48	0,51	0,91	0,45
Resistencia al desgarro MD (g)	63	100	59	89	70	52
Resistencia al desgarro TD (g)	704	712	843	781	918	672
Presión (psig)	1600	1150	1150	1100	1250	1200
Carga del motor (amp)	5,7	5,1	5,1	4,1	5,6	5,9

Tabla 6

Muestra	7*	8*	9*	10	11	12*	13*	14*
Catalizador	964, 650°C reducido con CO	963, 650°C reducido con CO	964, 650°C reducido con CO	964, 650°C reducido con CO	964, 650°C reducido con CO	963, 600°C	963, 600°C	H516
Cp ₂ Mg añadido	0,25 ppm	1 ppm	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	Ninguna	5 ppm de TEB	ZN bimodal
HLMl (g/10 min)	6,7	5,4	6,9	10	11	10	8,5	8
Densidad (g/cm ³)	0,9503	0,9502	0,9497	0,9490	0,9539	0,945	0,9503	0,95
Mw (kg/mol)	377,05	511,37	417,88	466,25	472,18	243,3	319,6	256,5
Mn (kg/mol)	14,06	10,14	11,42	8,57	7,96	22,5	8,72	20,1
PDI	27	50	37	54	59	16,8	36,7	12,8
Éta(0) (Pa.s)	4,08 x 10 ⁶	2,62 x 10 ⁷	7,78 x 10 ⁶	1,50 x 10 ⁷	2,49 x 10 ⁷	1,54 x 10 ⁶	4,6 x 10 ⁶	2,74 x 10 ⁵
Tau (s)	26,8	48	53	269	537	5,2	55	1,9
Parámetro "a" de CY	0,1840	0,1965	0,1918	0,1889	0,1815	0,1629	0,205	0,3093
Temp. crítica Charpy °C	-24,2	-24,3	-25,3	-3,0	-2,4	-3,4	-4,4	-22,0
Energía total a 23°C (J/m)	128	144	144	98	86	36	69	129
PENT (h)	27 (D)	>750	84 (D)	>750	>750	13	456	>750
Tensión circunferencial								
20°C, 12,4 (MPa)		30,44,67 (D)	35,66,92 (D)	63,116, 157 (D)		1000	36	65
80°C, 5,5 (MPa)		25,137,163 (D)	130, 183, 197 (B)	2,3,8 (B)		200	22	932

* ejemplos de referencia

Tabla 7

Identificación de la resina	MARLEX® HHM 5502BN	ALATHON L54400S	17	18	19	20	21	22	23
Muestra	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cp ₂ Mg (ppm)			1,1	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25
MI (g/10 min)	0,39	0,34	0,15	0,19	0,21	0,20	0,31	0,31	0,31
HLMl (g/10 min)	34,98	33,08	22,56	18,81	21,10	16,63	21,44	21,00	19,54
HLMl/MI	89,7	97,3	150,4	99,0	100,5	83,2	69,2	67,7	63,0
Densidad (g/cm ³)	0,9537	0,9545	0,9530	0,9499	0,9536	0,9535	0,9548	0,9540	0,9541
Mw (kg/mol)	168,52	191,55	413,7	329,0	340,6	337,7	253,0	230,4	258,2
Mn (kg/mol)	2143	1869	8788	6748	6617	7112	4223	2937	3783
PDI	8,042	10,475	37,148	24,745	25,730	21,119	14,919	13,999	15,341
E ₀ (Pa.s)	621600	1486000	14280000	1566000	1365000	717700	289400	325600	419000
Tg (s)	1,348	2,323	151,1	5,948	5,338	2,119	0,623	0,6893	0,9632
Parámetro "a" de CY 0,1432	0,1254	0,1348	0,1525	0,1539	0,1667	0,1754	0,1714	0,1689	0,1432
Izod con entalla m-Kg/cm (ft-lb/in)	2,925P	1,572P	1,609P	2,133P	2,237P	2,848P	2,775P	2,719P	2,524P
Impacto en tracción m-Kg/cm ² (ft-lb/in ²)	53,4	71,9	62,0	75,3	69,0	97,0	78,6	75,9	72,4
ESCR A, F50 (h)	34	142	>1000	>1000	>1000	506	183	269	259
ESCR B F50 (h)	31	124	>1000	>1000	>1000	722	154	244	310
ESCR de botella, 10% Joy F50 (h)	213	165	>1175	>1175	>1175	832	647	991	439
Impacto de caída de la botella (m) (ft)	>12	10,5	10,7	11,5	>12	>12	>12	>12	>12

Peso de la parte (g)	168	161	179	157	153	160	164	157	158
Tiempo del ciclo (s)	11,7	11,6	15,5	11,4	11,8	11,4	11,4	11,4	11,5
Abertura de la boquilla (m) (in)	0,0159	0,0200	0,0120	0,0154	0,0151	0,0174	0,0166	0,0161	0,0166
Aumento de peso (%)	450	320	676	433	429	378	414	408	396
Aumento de diámetro (%)	33,6	32,4	39,0	36,0	41,6	47,7	48,5	47,7	46,7
Temperatura de fusión (°C) (°F)	194 (381)	194 (381)	194 (381)	194 (381)	194 (381)	194 (381)	194 (382)	194 (381)	194 (381)
Presión de la cabeza (kPa) (psi)	5160	4650	5360	5730	5700	5570	5370	5440	5370
Producción kg/h (lb/hr)	113,9	110,1	91,6	109,2	102,8	111,3	114,1	109,2	108,9
Velocidad de cizalladura (1/s)	26274	15770	29298	23890	25863	20185	22308	23582	22731

Conversion de ft-lb/in a m-kg/cm = x 0,05443

Conversion de ft-lb/in² a m-kg/cm² = x 0,02143

Conversion de ft a m = x 0,3048

Conversion de in a m = x 0,0254

Conversion de psi a kPa = x 6,895 (psi + 14,696)

Conversion de lb/hr a Kg/h = x 0,45359

5 Aunque se han mostrado y descrito las realizaciones preferidas de la invención, se pueden hacer modificaciones de la misma por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las realizaciones descritas aquí son solo ejemplares, y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita aquí y están dentro del alcance de la invención. El uso del término “opcionalmente” con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se desea que signifique que el elemento en cuestión se requiere, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas se desea que estén dentro del alcance de la reivindicación.

10 Por consiguiente, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente sino que está solo limitado por el alcance de las reivindicaciones a continuación, incluyendo todos los equivalentes del contenido de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. De este modo, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones preferidas de la presente invención. La discusión de una referencia aquí no es una admisión de que es un antecedente de la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente, y publicaciones citadas aquí se incorporan por ello como referencia, hasta el punto
15 de que proporcionan ejemplos, procedimientos, u otros detalles complementarios a aquellos descritos aquí.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimérica que tiene un parámetro de anchura reológica determinado a una temperatura de 190°C de más de alrededor de 0,15 y un índice de polidispersidad (PDI) mayor de 50, en la que el PDI se determina usando cromatografía de permeación de gel y en la que la composición polimérica comprende polietileno o un copolímero de etileno y 1-hexeno.
2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el PDI es mayor de 70 o 90.
3. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) mayor de 400.000 g/mol.
- 10 4. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que la composición tiene un índice de fusión de alta carga (HLMI) en un intervalo de 4 g/10 min a 15 g/10 min y el HLDM se determina según la ASTM D1238 condición F.
5. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una energía de impacto de Charpy mayor de 75 J/m determinada según la ASTM F2231.
- 15 6. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que la viscosidad de cizalladura cero (E_0) es mayor de 5×10^5 Pa.s y es menor de 5×10^7 Pa.s.
7. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el parámetro de anchura reológica es mayor de 0,18.
8. Un artículo de fabricación que comprende la composición polimérica de la reivindicación 1.
- 20 9. El artículo de fabricación de la reivindicación 8, que comprende un polímero que tiene un Mw mayor de 600.000 g/mol y en el que el polímero tiene un HLMI en el intervalo de 1 g/10 min a 10g/min determinado según la ASTM D1238 condición F.
10. El artículo de fabricación de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, que comprende un artículo extruido, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoconformado, una fibra, un artículo fundido, o sus combinaciones, tal como, por ejemplo, una tubería.

25

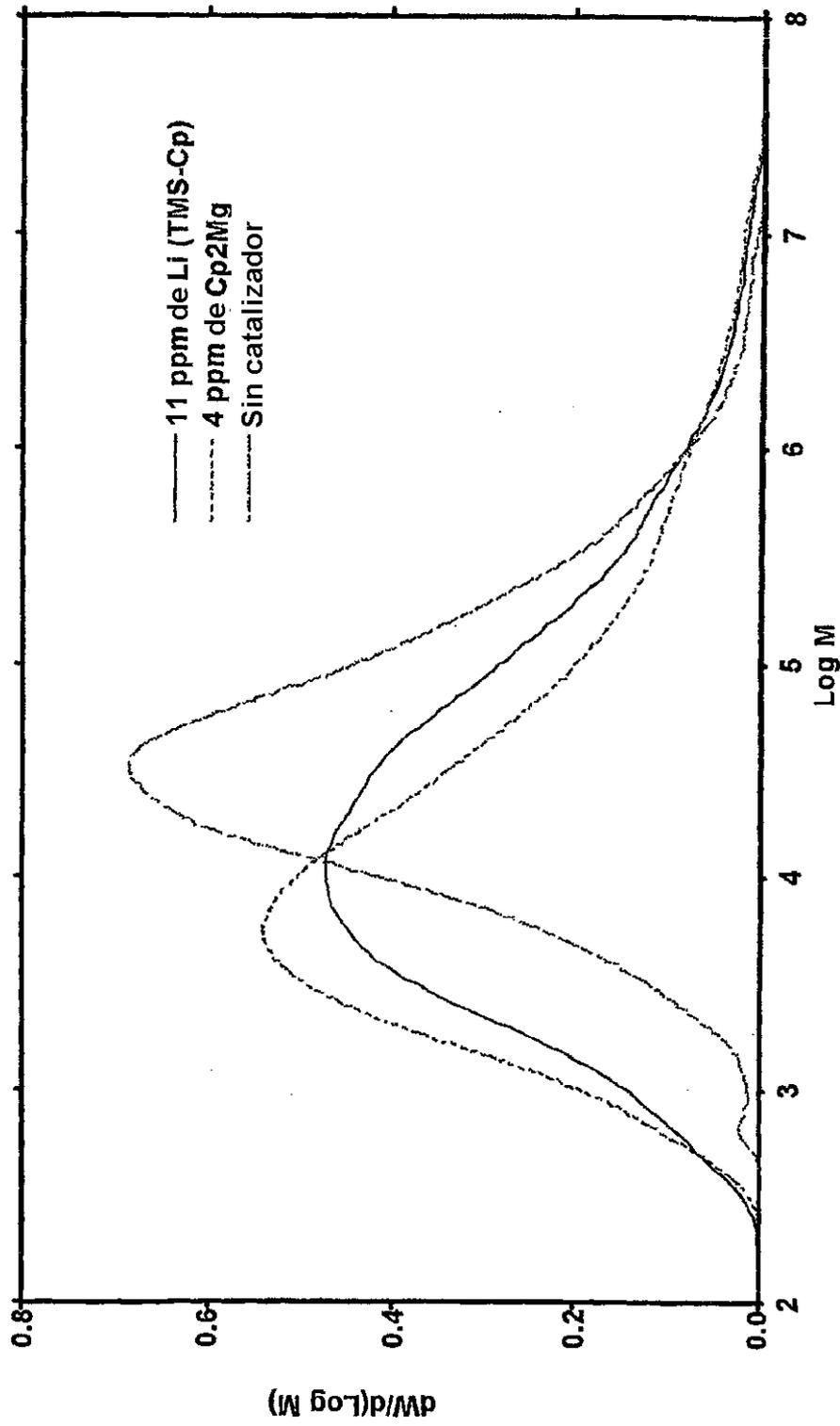


Figura 1

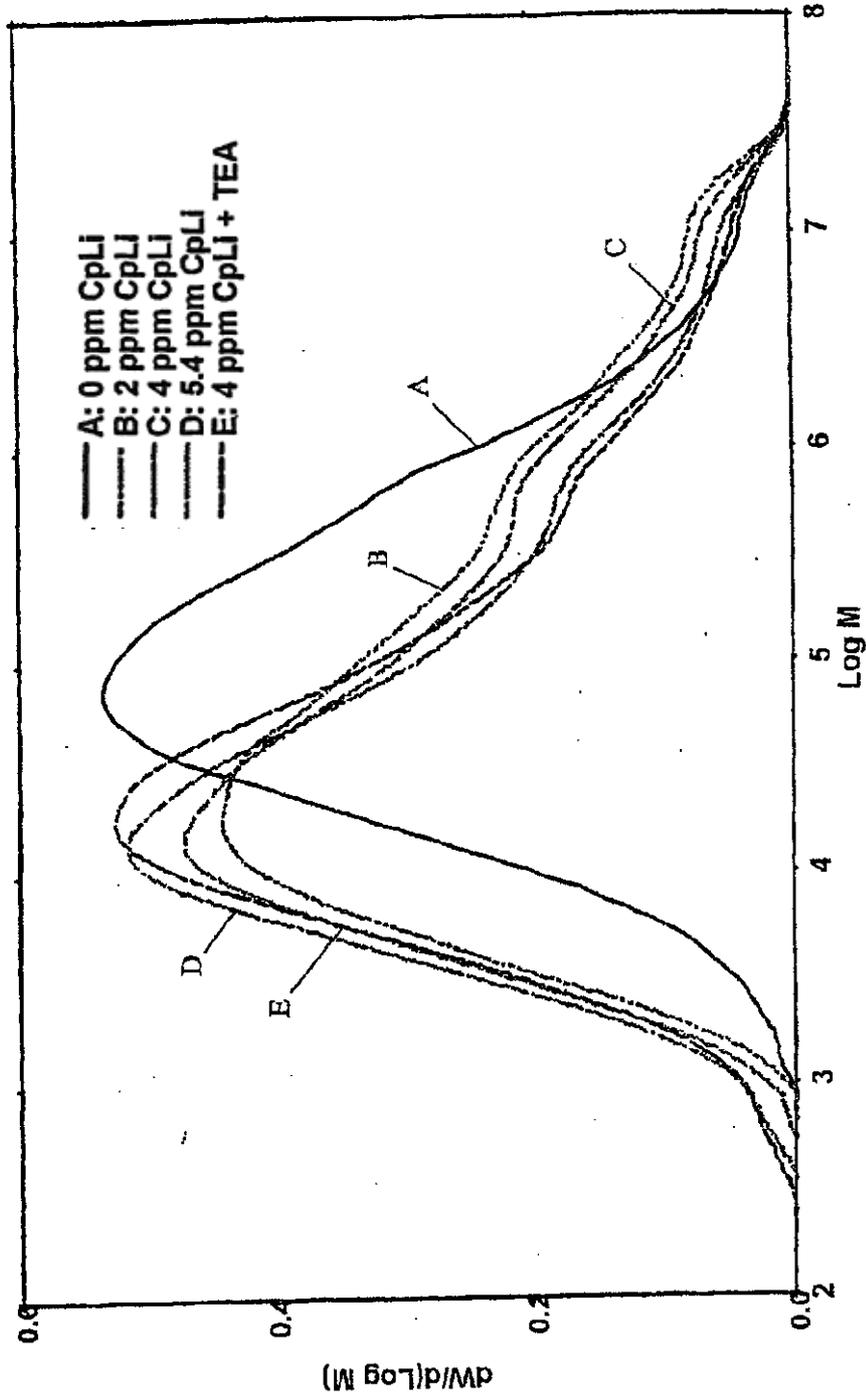


Figura 2

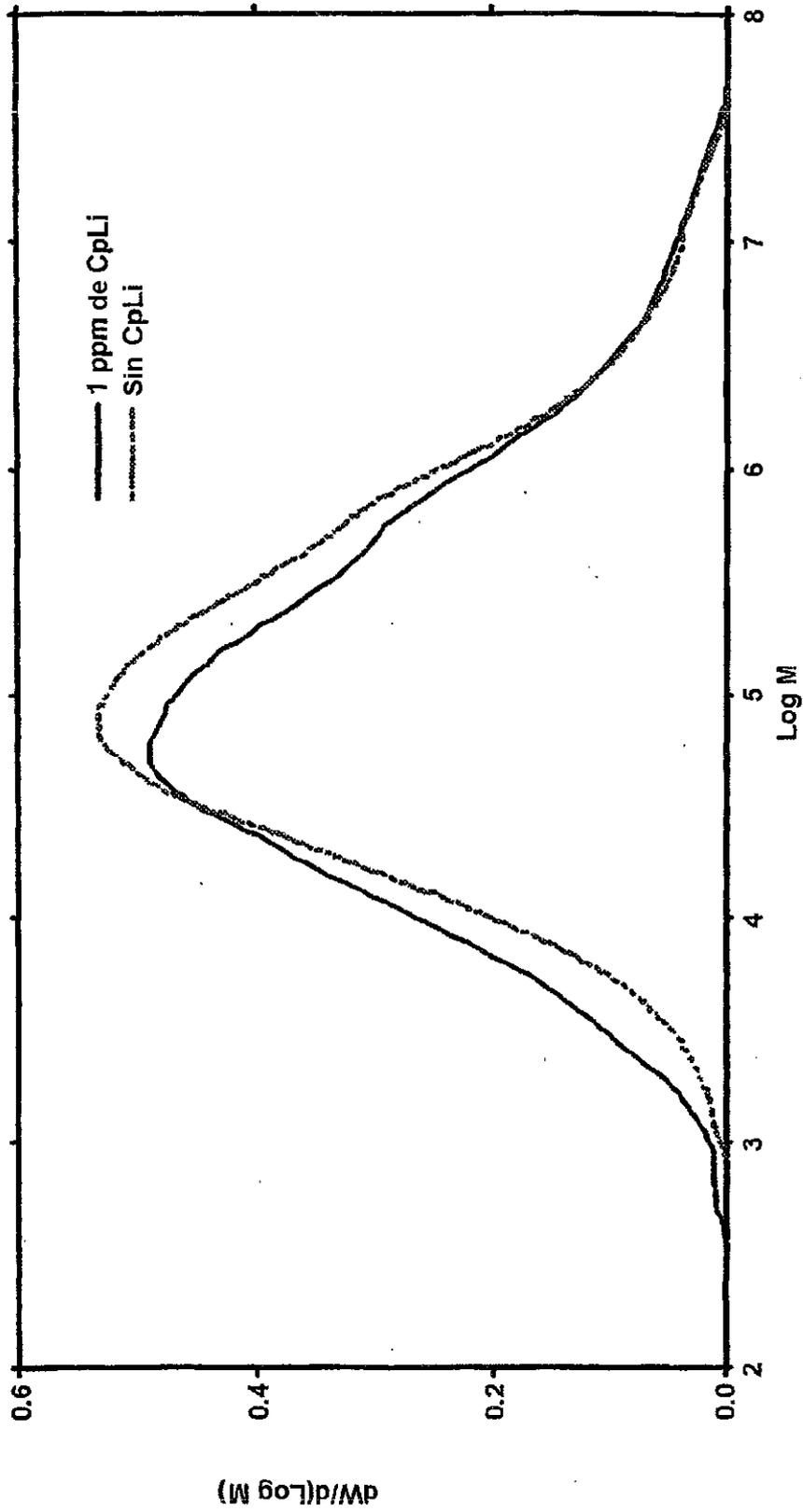


Figura 3