

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 639**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00	(2006.01)
C08F 4/64	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08L 23/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
B65D 51/26	(2006.01)
C08L 23/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2013 PCT/US2013/077991**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14106052**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2013 E 13824073 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2938647**

54 Título: **Una composición de poliolefina**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746151 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
DEMIRORS, MEHMET;
FONTAINE, PHILIP, P.;
GINGER, DOUGLAS, S. y
GILLESPIE, DAVID, T.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 639 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

Una composición de poliolefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de moldeo por inyección o moldeo por compresión, y un método para producir la misma.

Antecedentes de la invención

10 El uso de materiales poliméricos para fabricar artículos moldeados, tales como dispositivos de cierre y recipientes, es generalmente conocido. Se pueden emplear diferentes métodos para fabricar dispositivos de cierre, tales como tapones de botellas, o recipientes, tales como botellas. Por ejemplo, dichos dispositivos de cierre pueden fabricarse mediante procesos de moldeo por compresión o moldeo por inyección; o de forma alternativa, los recipientes pueden fabricarse mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección-soplado o moldeo por inyección, estiramiento y soplado.

15 En el proceso de moldeo por compresión, un molde de dos piezas proporciona una cavidad que tiene la forma de un artículo moldeado deseado. El molde se calienta. Una cantidad apropiada de compuesto de moldeo fundido de una extrusora se carga en la mitad inferior del molde. Las dos partes del molde se juntan bajo presión. El compuesto de moldeo, ablandado por calor, se suelda de este modo en una masa continua que tiene la forma de la cavidad. Si el compuesto de moldeo es un material termoendurecible, la masa continua puede endurecerse mediante calentamiento adicional, bajo presión, en el molde. Si el compuesto de moldeo es un material termoplástico, la masa continua puede endurecerse por enfriamiento, bajo presión, en el molde.

20 En el proceso de moldeo por inyección, el compuesto de moldeo se alimenta a una extrusora a través de una tolva. La extrusora transporta, calienta, funde y presuriza el compuesto de moldeo hasta formar una corriente fundida. La corriente fundida es forzada a salir de la extrusora a través de una boquilla dentro de un molde relativamente frío mantenido cerrado a presión, llenando así el molde. La masa fundida se enfría y se endurece hasta que esté completamente endurecida. A continuación, el molde se abre y se retira la pieza moldeada.

25 En un proceso de moldeo por soplado, por ejemplo, moldeo por inyección-soplado, el compuesto de moldeo se funde, y luego, se forma en un tubo o parisón. Los extremos del tubo o parisón están sellados, excepto por un área en la cual el aire de soplado puede entrar. El tubo sellado o parisón se infla dentro de un molde tomando así la forma del molde. El artículo moldeado se enfría y luego se expulsa del molde. Si es necesario, el artículo moldeado se recorta entonces.

30 En general, un dispositivo de cierre, tal como un tapón de botella de refresco, debe ser lo suficientemente fuerte para soportar la presión, por ejemplo, de una bebida carbonatada, y sin embargo suficientemente blando para proporcionar un sellado excelente en la botella sin la necesidad de un revestimiento interior. Adicionalmente, un dispositivo de cierre, tal como un tapón de botella de refresco, debe poseer generalmente buena resistencia a la fisuración por esfuerzo ambiental, buena resistencia al impacto, buen par de extracción y buen par de paso de rosca.
35 Se han empleado diferentes técnicas para proporcionar tales dispositivos de cierre que tienen propiedades aceptables.

40 Por ejemplo, el uso de un polímero de polipropileno como cierre de tapón de botella para la resistencia necesaria con un revestimiento interno, que puede estar compuesto de etileno/acetato de vinilo blando (EVA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), caucho butílico, etc. son también generalmente bien conocidos. Sin embargo, esta construcción de dos partes es costosa debido a la necesidad de un revestimiento interior. Además, sería más fácil y más conveniente usar un cierre de una sola pieza, sin un revestimiento.

45 En intentos de eliminar la necesidad de una construcción de tapón de dos partes, se ha sugerido el uso de diferentes mezclas de polímeros. Sin embargo, todavía existe una necesidad de composición de polímero que se pueda moldear en dispositivos de cierre que tengan propiedades aceptables, tales como la no necesidad de revestimientos internos para facilitar un sellado, sabor y olor aceptables, resistencia satisfactoria a la rotura por esfuerzo y resistencia al impacto para evitar el fallo del tapón.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de moldeo por inyección, y un método para fabricar tales artículos moldeados por inyección.

50 Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

Figura 1 ilustra el perfil de elución a través del procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) para los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de moldeo por inyección, y un método para fabricar tales artículos moldeados por inyección.

En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de moldeo por inyección que comprende: una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende: (a) de 25 a 50 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,937 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,03 a 0,3 g/10 min, (b) de 50 a 75 por ciento en peso de una segunda fracción de homopolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de más de 0,960 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 100 a 180 g/10 minutos, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,958 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 1,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,01 a 2,5, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0 y tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 9 a 50, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos un pico en el perfil de elución mediante procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), donde dicho pico comprende al menos 95 por ciento en peso del área total del perfil de elución, donde dicho pico de temperatura de elución está a una temperatura de elución superior a 95°C y donde la anchura del pico de temperatura de elución a una altura del pico del 50 por ciento es mayor que 4°C y menor que 6°C, y donde la desviación típica de la temperatura es inferior a 6°C.

La composición de poliolefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más polímeros. Por ejemplo, la composición de poliolefina puede comprender además uno o más polímeros de etileno, o uno o más polímeros basados en propileno, o combinaciones de los mismos.

En una forma de realización, una o más composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina y una o más composiciones de interpolímero de propileno/ α -olefina, como se describe aquí, se pueden mezclar por cualquier método conocido por un experto en la técnica incluyendo, pero sin limitarse a, mezcla en seco, y mezcla en estado fundido a través de cualquier equipo adecuado, por ejemplo, una extrusora, para producir la composición de moldeo por inyección de la invención.

La composición de poliolefina puede comprender adicionalmente otros componentes tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como TiO₂ o CaCO₃, opacificantes, agentes de nucleación, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizadores de UV, antibloqueo, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, retardadores de la llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olor, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La composición de poliolefina puede contener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición polimérica basada en etileno que incluye dichos aditivos.

Composición de interpolímero de etileno/ α -olefina

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende: (a) de 25 a 50 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,937 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,03 a 0,3 g/10 min, (b) de 50 a 75 por ciento en peso de una segunda fracción de homopolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de más de 0,960 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 100 a 180 g/10 minutos, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,958 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 1,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,01 a 2,5, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, y tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 9 a 50, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos un pico en el perfil de elución por elución y cristalización mediante procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), donde dicho pico comprende al menos 95 por ciento en peso del área total del perfil de elución, donde dicho pico de temperatura de elución está a una temperatura de elución superior a 95°C y donde la anchura del pico de temperatura de elución a una altura del pico del 50 por ciento es mayor que 4°C y menor que 6°C, y donde la desviación típica de la temperatura es inferior a 6°C.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina está además caracterizada por uno o más de los siguientes:

- a. tiene una insaturación vinílica de menos de 0,15 vinilo por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina; y/o
- b. tiene una tangente delta a 0,1 radianes/segundo, determinada a 190°C, en el intervalo de 9 a 50;
- c. tiene una Constante de Distribución de Comonomeros (CDC) en el intervalo de 150 o menos;

ES 2 634 639 T3

d. tiene un tiempo de falla F50 de resistencia a la fisura por tensión ambiental (ESCR) de al menos 150 horas, determinado por ASTM 1693 Método B en Igepal acuoso al 10%; y/o

e. tiene un contenido en oligómeros, es decir, C₁₀-C₄₄, inferior a 100 ppm.

5 La composición de interpolímero de etileno/α-olefina comprende (a) menos del o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 70 por ciento, o al menos 80 por ciento, o por lo menos 90 por ciento, de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 30 por ciento, por ejemplo, menos del 25 por ciento, o menos del 20 por ciento, o menos del 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. El término "etileno/α-olefina" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

10 Los comonómeros de α-olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α-olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los uno o más comonómeros de α-olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o
15 alternativamente, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de interpolímero de etileno/α-olefina se caracteriza por tener una Constante de Distribución de Comonómeros (CDC) en el intervalo de 150 o menos, por ejemplo, de 75 a 150, o de forma alternativa, de 90 a 135.

20 La composición de polímero basado en etileno se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,01 a 2,5, por ejemplo, de 1,15 a 2,5, o de forma alternativa de 1,15 a 2,0, o de forma alternativa de 1,2 a 1,8.

La composición de interpolímero de etileno/α-olefina se caracteriza por tener una tangente delta a 0,1 radianes/segundo, determinada a 190°C, en el intervalo de 9 a 50, por ejemplo, de 9 a 40, o de 9 a 30, o de 9 a 25, o de 10 a 25, o de 10 a 30, o de 10 a 40.

25 La composición de interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,958 g/cm³, por ejemplo, de 0,950 a 0,956 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,950, 0,951 o 0,952 g/cm³ hasta un límite superior de 0,955, 0,956, 0,957 o 0,958 g/cm³.

La composición de interpolímero de etileno/α-olefina que comprende de 25% a 50% en peso, preferiblemente de 30% a 45%, más preferiblemente de 33% a 43%, lo más preferiblemente de 35% a 42% de la primera fracción de copolímero de etileno/olefina.

30 La primera fracción de copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,937 g/cm³, por ejemplo, de 0,925 a 0,936 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,924, 0,925, 0,926 o 0,927 g/cm³ a un límite superior de 0,934, 0,935, 0,936 o 0,937 g/cm³.

35 La segunda fracción de homopolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de más de 0,960 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser mayor que 0,960, 0,963, 0,965, 0,967, 0,970 g/cm³. La densidad de la segunda fracción de homopolímero de etileno/α-olefina puede aproximarse basándose en la densidad de un polímero preparado en un solo reactor bajo las mismas condiciones de polimerización de la segunda fracción de homopolímero de etileno/α-olefina en ausencia de la primera fracción de copolímero de etileno/α-olefina.

40 La composición de interpolímero de etileno/α-olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,0, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,6, 2,8, 3,0, 3,5 o 4,0.

La primera fracción de copolímero de etileno/α-olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 3,5, por ejemplo, de 2 a 3. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0 o 3,5.

45 La segunda fracción de homopolímero de etileno/α-olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 3,0, por ejemplo, de 2 a 3. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) Puede ser desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8 o 3,0.

50 La composición de interpolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂) (a 190°C/2,16 kg) en el intervalo de 1,0 a 3,5 g/10 minutos, por ejemplo, de 1,5 a 3,0 g/10 minutos, o de 1,5 a 2,5 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I₂ A 190°C/2,16 kg) puede ser desde un límite inferior de 1,0, 1,3, 1,5 o 1,7 g/10 minutos hasta un límite superior de 2,5, 2,7, 3,0, 3,3 o 3,5 g/10 minutos.

La primera fracción de copolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂) a 190°C/2,16 kg en el intervalo de 0,03 a 0,3 g/10 minutos, por ejemplo, de 0,05 a 0,25 g/10 minutos, o de 0,05 a 0,2 g/10 minutos, o de 0,05 a 0,15 g/10 minutos.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene insaturación vinílica inferior a 0,15, por ejemplo, igual o inferior a 0,12 o inferior a 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presente en la cadena principal de la composición polimérica basada en etileno.

5 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como TiO_2 o CaCO_3 , opacificantes, agentes de nucleación, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizadores de UV, antibloqueo, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, retardadores de la llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olor, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La composición de interpolímero de
10 etileno/ α -olefina puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polímero basado en etileno que incluye dichos aditivos.

En una forma de realización, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos un pico en el perfil de elución a través del procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), donde dicho pico comprende al menos 95 por ciento en peso del área total del perfil de elución, donde dicho pico de temperatura de elución es a una temperatura de elución superior a 95°C, y donde la anchura del pico de temperatura de elución a una altura del pico del 50 por ciento es mayor que 4°C y menor de 6°C, y donde la desviación típica de la temperatura es menor que 6°C.

Se puede emplear cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina. Dichos procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en solución, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

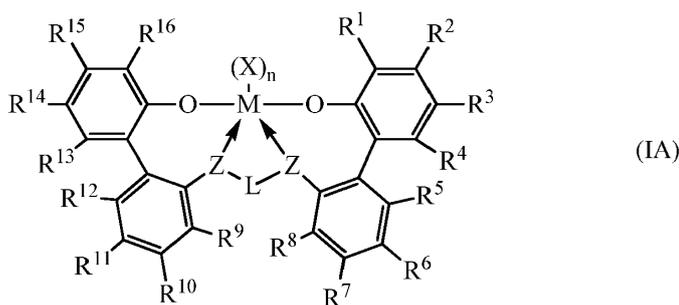
La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de solución utilizando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de solución tiene lugar en uno o más reactores bien mezclados tales como uno o más reactores de bucle isotérmicos o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250°C; por ejemplo, de 115 a 200°C, y a presiones en el intervalo de 2,068 a $6,89 \times 10^3$ kPa (300 a 1000 psi); por ejemplo, de $2,758$ a $5,171 \times 10^3$ kPa (400 a 750 psi). En una forma de realización en un reactor dual, la temperatura en el primer reactor está en el intervalo de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 150°C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 a 250°C, por ejemplo, de 170 a 225°C. En otra forma de realización en un solo reactor, la temperatura en el reactor está en el intervalo de 115 a 250°C, por ejemplo, de 115 a 225°C. El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, disolvente, hidrógeno, uno o más sistemas catalizadores, opcionalmente uno o más co-catalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están comercialmente disponibles bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del interpolímero de etileno/alfaolefina y disolvente se separa luego del reactor y el interpolímero de etileno/alfa-olefina se aísla. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor de separación de vapor de líquido, y se vuelve a reciclar al sistema de polimerización.

En una forma de realización, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede producirse mediante polimerización en solución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de reactor de doble bucle, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalizadores. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más co-catalizadores.

En otra realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina pueden producirse mediante polimerización en solución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más catalizadores.

Un sistema catalizador ejemplar adecuado para producir el primer interpolímero de etileno/ α -olefina puede ser un sistema catalizador que comprende un componente procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (IA):



donde:

M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y

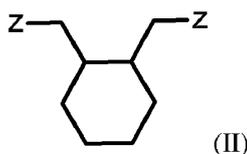
5 n es un número entero de 0 a 3, y donde cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (IA) sea, en general, neutro; y

Cada Z independientemente es O, S, N-hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o P-hidrocarbilo (C₁-C₄₀); y

10 El fragmento Z-L-Z está compuesto por la fórmula (II):



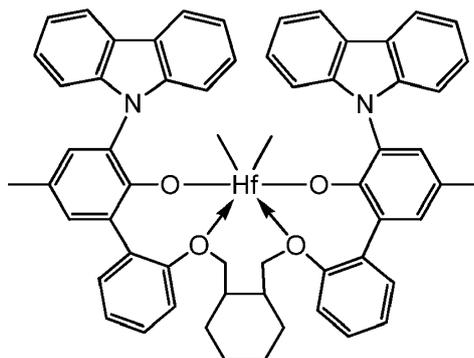
R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O) N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y su combinación.

15 Opcionalmente, dos o más grupos R (de R⁹⁻¹³ o R⁴⁻⁸) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos de carbono en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

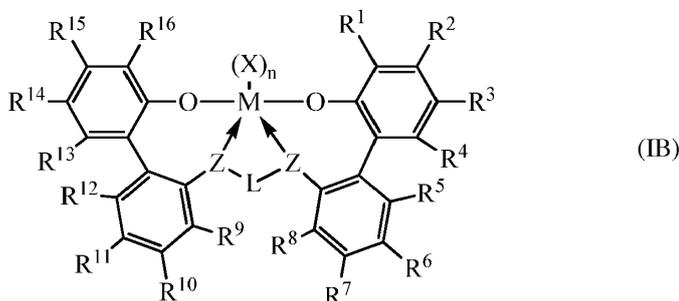
Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^CR^CS(O)-, R^CS(O)₂R^C)₂C=N-, R^CC(O)C(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O) N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos independientemente está sin sustituir o está sustituido con uno o más sustituyentes R^S; y

20 Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un grupo alquilenos (C₁-C₁₈), donde cada R es independientemente un grupo alquilo (C₁-C₁₈).

25 En una forma de realización, el sistema catalizador adecuado para producir el primer interpolímero de etileno/α-olefina puede ser un sistema catalizador que comprende bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodiil-hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



Un sistema catalizador ejemplar adecuado para producir el segundo homopolímero de etileno/ α -olefina puede ser un sistema catalizador que comprende un componente procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (IB):



5 donde:

M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y

n es un número entero de 0 a 3, y donde cuando n es 0, X está ausente; y

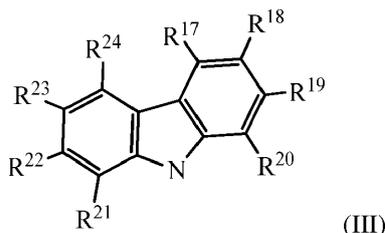
10 Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (IB) sea, en general, neutro; y

Cada Z independientemente es O, S, N-hidrocarbilo (C_1 - C_{40}), o P-hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); y

15 L es hidrocarbilenilo (C_3 - C_{40}) o heterohidrocarbilenilo (C_3 - C_{40}), donde el hidrocarbilenilo (C_3 - C_{40}) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlace de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que enlaza los átomos de Z en la fórmula (IB) (a la que L está unido) y el enlace heterohidrocarbilenilo (C_3 - C_{40}) tiene una parte que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que enlaza los átomos Z en la fórmula (IB), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C_3 - C_{40}) independientemente es un átomo o heteroátomo de carbono, donde cada heteroátomo independientemente es O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1 - C_{30}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1 - C_{30}); y cada R^N es hidrocarbilo (C_1 - C_{30}) o está ausente; y

R¹, R¹⁶, o ambos comprenden de fórmula (III), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales; y



25 R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo (C_1 - C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y su combinación.

Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; y

30 Cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; y

Preferiblemente, R²² y R¹⁹ son un hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; y

35 Cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o

átomo de halógeno; y cuando R^9 es H, entonces R^8 es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; y

5 Preferiblemente, R_8 y R_9 son un hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2 R^C$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; y

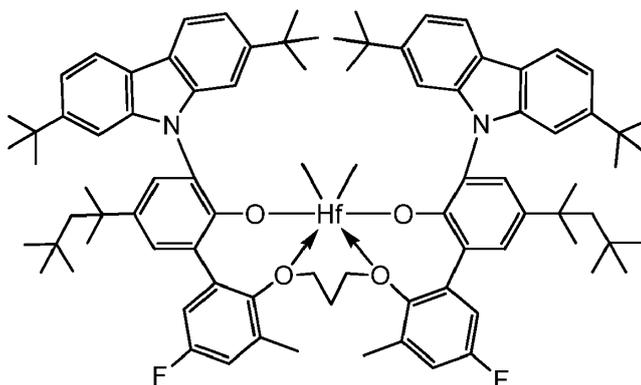
Opcionalmente, dos o más grupos R (de R^{9-13} o R^{4-8}) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos de carbono en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

10 Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , $SR^C R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2 R^C$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos independientemente está sin sustituir o está sustituido con uno o más R^S sustituyentes; y

15 Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo no sustituido (C_1-C_{18}), F_3C- , FCH_2O-F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2 R_2 P-$, $R_2 N-$, $R_2 C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ o $R_2 NC(O)-$, o dos de los R^S se toman juntos para formar un grupo alquilenos (C_1-C_{18}), en el que cada R es independientemente un grupo alquilo (C_1-C_{18}).

Opcionalmente, dos o más grupos R (de R^{20-24}) pueden unirse en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos de carbono en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

20 En una forma de realización, el sistema catalizador adecuado para producir el segundo homopolímero de etileno/ α -olefina puede ser un sistema catalizador que comprende ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



Componente de co-catalizador

25 Los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden ser catalíticamente activos poniéndolos en contacto con el co-catalizador de activación o combinándolo con el mismo o utilizando una técnica de activación tal como las conocidas en la técnica para su uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los co-catalizadores de activación adecuados para su uso en la presente invención incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); Ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones que no coordinan, no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los co-catalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, de la patente de EE.UU. número (USPN) US 6,103,657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

35 Ejemplos de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos ejemplares del Grupo 13 son compuestos de aluminio o tri(hidrocarbilo)-boronato sustituidos con tri(hidrocarbilo). En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ejemplares son compuestos de aluminio tri(hidrocarbilo)-sustituido o tri(hidrocarbilo)-boro trialquil ((C_1-C_{10})) aluminio o triaril ((C_6-C_{18}))boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos ejemplares del Grupo 13 son tris(flúor-fenil sustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil) borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador de activación es un tris(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))borato (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))amonio tetra (hidrocarbilo (C_1-C_{20}))borano (por ejemplo, tetrakis(pentafluorofenil) borano bis(octadecil)metilamonio). Como se usa en la presente

memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃NH⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂NH₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)N(H)₃⁺, ON(H)₄⁺, donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) pueden ser iguales o diferentes.

5 Las combinaciones ejemplares de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un triaril ((C₁-C₄)aluminio y un triaril (C₆-C₁₈)boro, especialmente un tris(pentafluorofenil) borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutras con un alumoxano polimérico u oligomérico y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil) borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Relaciones de formas de realización ejemplares de números de moles de, (complejo de metal-ligando del Grupo 4):
10 (tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal ligando del Grupo 4): (tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano)] varían de 1:1:1 a 1:10:30, otras formas de realización ejemplares varían de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos co-catalizadores de activación y técnicas de activación se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes USPN: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en US 5,296,433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5,321,106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en US 5,350,723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en US 5,625,087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en US 5,296,433. Algunos de estos catalizadores se describen también en una porción de US 6,515,155 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39, y hasta la columna 56, en la línea 55, sólo la parte de la cual se incorpora aquí como referencia.

En algunas realizaciones, los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden activarse para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más co-catalizadores tal como un co-catalizador formador de catión, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los co-catalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, que no coordinan, formadores de iones. Ejemplos de co-catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil) borato (1-aminia (RIBS-2), trietil aluminio (TEA) y cualquier combinación en estos.

En algunas realizaciones, uno o más de los co-catalizadores de activación anteriores se utilizan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri (hidrocarbilo (C₁-C₄)aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄)borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

Aplicaciones finales de la composición de poliolefina

Las composiciones de poliolefina de acuerdo con la presente invención se pueden usar en aplicaciones de moldeo por inyección.

40 En la aplicación, la composición de poliolefina de la invención se puede usar para fabricar artículos conformados. Tales artículos pueden incluir, pero no se limitan a, dispositivos de cierre tales como tapones de botellas, o dispositivos de recipiente tales como botellas. Se pueden emplear diferentes métodos para fabricar artículos tales como tapones de botellas y botellas. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, pero no se limitan a, moldeo por inyección, moldeo por inyección-soplado y/o moldeo por inyección, estiramiento y soplado. Tales técnicas son generalmente bien conocidas.

En el proceso de moldeo por inyección, la composición de poliolefina de la invención se introduce en una extrusora a través de una tolva. La extrusora transporta, calienta, funde y presuriza la composición de poliolefina hasta formar una corriente fundida. La corriente fundida es forzada a salir de la extrusora a través de una boquilla dentro de un molde relativamente frío mantenido cerrado a presión, llenando de este modo el molde. La masa fundida se enfría y se endurece hasta que esté completamente endurecida. A continuación, el molde se abre y se retira el artículo moldeado, por ejemplo, la tapa de la botella. La tapa moldeada por inyección puede incluir un faldón que se extiende axialmente desde la periferia de una base, y puede incluir además roscas internas para asegurar la tapa a un recipiente.

55 Los dispositivos de cierre tales como tapones de botellas que incluyen la composición de poliolefina de la invención presentan una mejor resistencia a la fisuración ambiental. Tales tapones de botellas están adaptados para soportar la presión de bebidas carbonatadas. Tales tapones de botellas facilitan además el cierre y el sellado de una botella, es decir, el par óptimo proporcionado por una máquina para roscar la tapa en la botella, o romper el sello de una botella, que es un par óptimo proporcionado por una persona para desenroscar la tapa.

La composición de poliolefina de la presente invención proporciona propiedades organolépticas mejoradas debido a bajos niveles de insaturación, es decir, grupos vinilo y/o contenido de oligómeros.

Ejemplos

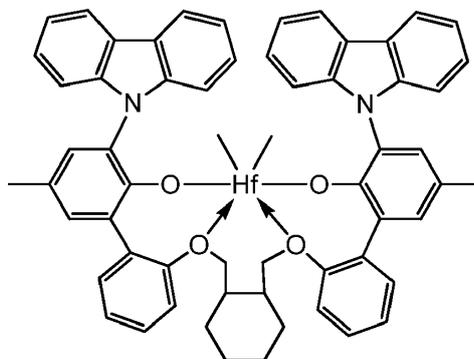
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

5 Composición de poliolefina de la invención 1

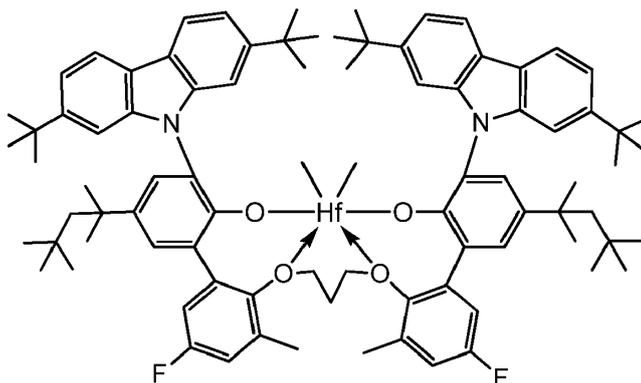
La composición de poliolefina de la invención 1 (IPC-1) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente $0,954 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,6 g/10 minutos, una relación de flujo en estado fundido (I_{10}/I_2) De aproximadamente 10. Se midieron propiedades adicionales de IPC-1, y se presentan en la Tabla 2.

10 IPC-1 se preparó mediante polimerización en solución en reactores de depósito agitado adiabáticos conectados en paralelo en presencia de un primer sistema catalizador, como se describe a continuación, en el primer reactor y un segundo sistema catalizador, como se describe más adelante, en el segundo reactor. La primera fracción de etileno y la segunda fracción de etileno se pusieron en contacto una con otra y se mezclaron mediante un proceso mezclado en solución, y después se siguieron con la desvolatilización y la peletización de la forma de IPC-1.

15 El primer sistema catalizador comprende bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, Representado por la siguiente fórmula:



20 El segundo sistema catalizador comprende ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente fórmula:



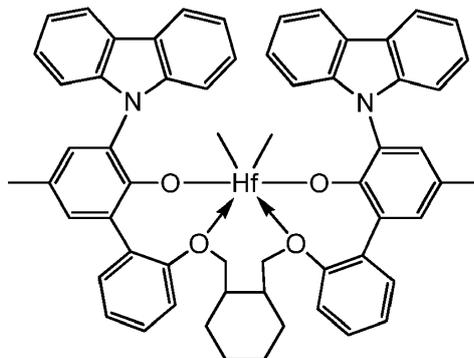
Las condiciones de polimerización para IPC-1 se presentan en la Tabla 1. Haciendo referencia a la Tabla 1, MMAO es metil aluminoxano modificado; y RIBS-2 es bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, usados como co-catalizadores.

25 Composición de poliolefina de la invención 2

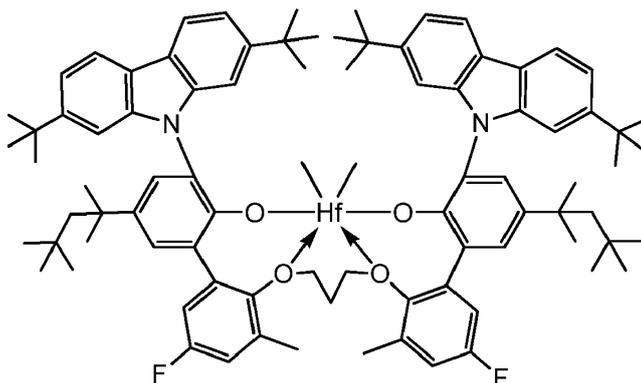
La composición poliolefínica de la invención 2 (IPC-2) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente $0,953 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,5 g/10 minutos, una relación de flujo en estado fundido (I_{10}/I_2) de aproximadamente 9. Se midieron propiedades adicionales de IPC-2, y se presentan en la Tabla 2.

IPC-2 se preparó mediante polimerización en solución en reactores de depósito agitado adiabáticos conectados en paralelo en presencia de un primer sistema catalizador, como se describe a continuación, en el primer reactor y un segundo sistema catalizador, como se describe a continuación, en el segundo reactor. La primera fracción de etileno y la segunda fracción de etileno se pusieron en contacto entre sí y se mezclaron mediante un proceso mezclado en solución, y después se siguieron con la desvolatilización y la peletización de la forma de IPC-2.

El primer sistema catalizador comprende bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente fórmula:



El segundo sistema catalizador comprende ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il) oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV)dimetilo, representado por la siguiente fórmula:



Las condiciones de polimerización para IPC-2 se presentan en la Tabla 1. Haciendo referencia a la Tabla 1, MMAO es metil aluminoxano modificado; y RIBS-2 es bis alquil de sebo hidrogenado)metil, tetrakis (pentafluorofenil) borato(1-)amina, usados como co-catalizadores.

Composición de poliolefina comparativa 1

La composición de poliolefina comparativa 1 (CPC-1) comprende un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,956 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,4 g/10 minutos, una relación de flujo en estado fundido (I₁₀/I₂) de aproximadamente 13. Las propiedades adicionales de CPC-1 se presentan en la Tabla 2. El CPC-1 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un sistema de doble reactor de lecho fluidizado.

Composición de poliolefina comparativa 2

La composición de poliolefina comparativa 2 (CPC-2) comprende un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,954 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,3 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 11. Las propiedades adicionales de CPC-2 se presentan en la Tabla 2. El CPC-2 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor de lecho fluidizado.

Composición de poliolefina comparativa 3

La composición de poliolefina comparativa 3 (CPC-3) comprende un polímero a base de etileno que tiene una densidad de aproximadamente 0,954 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,2 g/10 minutos, una relación de flujo en estado fundido (I₁₀/I₂) de aproximadamente 8. Las propiedades adicionales de CPC-3 se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1

	Muestra	IPC-1	Componente de IPC-1 en Reactor 2	IPC-2
Configuración del Reactor	tipo	paralelo doble	sencillo	paralelo doble
Reactor 1 Flujo en alimentación de disolvente	kg/h	15,8		16,1
Reactor 1 Flujo en alimentación de etileno	kg/h	1,8		1,8
Reactor 1 Flujo en alimentación de hidrógeno	ml/min estándar	330		369
Reactor 1 Flujo en alimentación de 1-octeno	kg/h	0,17		0,10
Reactor 1 Temperatura de alimentación	°C	23,6		20,8
Reactor 1 Relación de disolvente a etileno en alimentación	kg/kg	9,0		9,0
Reactor 1 Temperatura	°C	141		140
Reactor 1 Temperatura del baño aceite	°C	139		140
Reactor 1 Concentración en alimentación de catalizador	mmol/kg	0,1		0,1
Reactor 1 Flujo en alimentación del catalizador 1	g/h	49		44
Reactor 1 Tipo de co-catalizador 1	tipo	RIBS2		RIBS2
Reactor 1 Concentración en alimentación de co-catalizador 1	mmol/kg	0,12		0,12
Reactor 1 Flujo en alimentación de Co-catalizador 1	g/h	62		57
Reactor 1 Tipo de co-catalizador 2	tipo	MMAO3		MMAO3
Reactor 1 Concentración en alimentación de co-catalizador 2	mmol/kg	3		3
Reactor 1 Flujo en alimentación de co-catalizador 2	g/h	50		100
Reactor 1 Concentración de etileno de FTnIR	g/l	15,2		15,1
Reactor 1 Conversión de etileno	%	73,4		75,1
Reactor 1 Viscosidad	cPa	380		353

ES 2 634 639 T3

	Muestra	IPC-1	Componente de IPC-1 en Reactor 2	IPC-2
Configuración del Reactor	tipo	paralelo doble	sencillo	paralelo doble
Reactor 2 Flujo en alimentación del disolvente	kg/h	12,65	12,7	9,27
Reactor 2 Flujo en alimentación de etileno	kg/h	2,8	2,8	2,1
Reactor 2 Flujo en alimentación de hidrógeno	ml/min estándar	800	800	700
Reactor 2 Flujo en alimentación de 1-octeno	kg/h	0	0	0
Reactor 2 Temperatura de alimentación	°C	7,6	7,6	4,8
Reactor 2 Relación de disolvente a etileno en alimentación	kg/kg	4,5	4,5	4,5
Reactor 2 Temperatura	°C	200	199	200
Reactor 2 Temperatura del baño de aceite	°C	191	192	191
Reactor 2 Concentración de catalizador	mmol/kg	0,02	0,02	0,02
Reactor 2 Flujo en alimentación del catalizador	g/h	24	30	23
Reactor 2 Tipo de co-catalizador 1	tipo	RIBS2	RIBS2	RIBS2
Reactor 2 Concentración de co-catalizador 1	mmol/kg	0,03	0,03	0,03
Reactor 2 Flujo de co-catalizador 1	g/kg	24	30	23
Reactor 2 Tipo de co-catalizador 2	tipo	MMAO3	MMAO3	MMAO3
Reactor 2 Concentración en Alimentación de co-catalizador 2	mmol/kg	3	3	3
Reactor 2 Flujo en alimentación de co-catalizador 2	g/h	40	40	40
Reactor 2 Concentración de etileno de FTnIR	g/l	7,7	7,9	8,0
Conversión general de etileno	%	93,1	92,5	92,8
Reactor 2 Viscosidad	cPa	28	31	25

Tabla 2

Propiedad	Método de ensayo	Unidades	IPC-1	IPC-2	CPC-1	CPC-2	CPC-3
Densidad	ASTM D792 Método B	g/cm ³	0,954	0,953	0,956	0,954	0,954
l ₂	ASTM D1238	dg/min	2,6	1,5	1,4	2,3	2,2
l ₁₀	ASTM D1238	dg/min	25,5	13,5	17,9	25,3	18,3
l ₂₁	ASTM D1238	dg/min	117,6	60,9	93,4	111,1	66,8
l ₁₀ /l ₂			10	9	13	11	8
l ₂₁ /l ₂			46	40	67	48	30
M _n	CPG convencional		21,57 6	23,11 5	8,561	11,72 4	11,69 3
M _w	CPG convencional		90,21 3	103,2 24	121,3 48	107,5 09	106,7 32
M _w /M _n	CPG convencional		4,2	4,5	14,2	9,2	9,1
M _z	CPG convencional		279,0 83	303,7 53	636,5 54	530,4 46	490,0 96
T _{m1}	DSC	°C	131,3	131,2	130,7	131,1	131,7
Calor de fusión	DSC	J/g	211	208	212	212	211
T _{c1}	DSC	°C	117,5	117,8	117,4	117,4	117,9
Calor de Cristalización.	DSC	J/g	210	210	214	213	212
Tan Delta 0,1 radianes por segundo	DMS	N/A	17,4	12,0	5,3	7,5	8,4
η * @ 0,1 rad/s	DMS	Pa·s	3,692	5,896	8,105	4,802	4,557
[η * @ 0,1 (rad/s)]/[η * @ 100 (rad/s)]	DMS		4,4	5,1	8,6	5,9	4,3
Ancho a la altura ½	CEF	°C	4,40	4,20	3,60	3,40	3,20
Ancho a 1/10 de altura	CEF	°C	15,0	8,0	13,2	11,0	7,8
Desviación típica	CEF	°C	5,41	4,49	9,44	8,80	8,26
Medida Altura Anchura/Desv. típica	CEF		0,814	0,935	0,382	0,386	0,387
CDC	CDC		117	102	249	246	245
Vinilos/1000C	Método IR		Menos de 0,15	Menos de 0,15	0,14	0,2	0,21

Propiedad	Método de ensayo	Unidades	IPC-1	IPC-2	CPC-1	CPC-2	CPC-3
Contenido del Oligómero	GC	ug/g	47	38	415	280	327
ESCR, 10% Igepal, F50	ASTM D1693-B	h	274	242	169	67	23

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Las muestras que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con ASTM D4703. Las mediciones se realizan en el período de una hora de prensado de muestras usando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión

- 10 El índice de fusión (I_2) se mide de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos. La relación de flujo en estado fundido (I_{10}) se mide de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/10 kg, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés)

- 15 DSC puede usarse para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en una amplia gama de temperaturas. Por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de refrigeración refrigerado) y un autoamplificador se utiliza para realizar este análisis. Durante las pruebas, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa fundida en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría entonces a la temperatura ambiente (~ 25°C). Se extrae una probeta de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se cierra herméticamente. El análisis se realiza para determinar sus propiedades térmicas.
- 20 El comportamiento térmico de la muestra se determina modificando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta entonces a 150°C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20°C. La curva de calentamiento se analiza fijando puntos finales de línea de base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H_f) en julios por gramo y calor de cristalización (J_f) usando la ecuación 1.
- 25
- 30 El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se informan desde la segunda curva de calentamiento. La temperatura de cristalización máxima y el calor de cristalización se determinan a partir de la curva de enfriamiento.

Barrido de Frecuencia por Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS, por su sigla en inglés)

- 35 Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en aire. La muestra se sacó entonces de la prensa y se puso en el mostrador a enfriar.

- 40 Se realizaron mediciones de barrido de frecuencia de temperatura constante en un reómetro controlado por esfuerzo ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner a cero la separación. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron a continuación a 2 mm, se recortó la muestra y después se inició el ensayo. El método tiene un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un rango de frecuencia de 0,1-100 rad/s a cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la deformación fue constante al 10%. La respuesta de tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad compleja dinámica (η^*) y tan (δ) o Tangente delta.
- 45

Cromatografía convencional de Exclusión Molecular (GPC por sus siglas en inglés)

El sistema GPC consiste en un instrumento Polymer Laboratories Model PL-210 o un Polymer Laboratories Model PL-220 equipado con un detector de concentración de índice de refracción (RI). Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas Polymer Laboratories Mixed-B de 10 µm con el disolvente 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm del hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante cuatro horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado es de 200 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas GPC se lleva a cabo con veintinueve patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular adquiridos a Polymer Laboratories.

- 5 Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno (M_{PS}) se convierten a peso molecular de polietileno (M_{PE}) usando la Ecuación 1. La ecuación se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968):

$$M_{PE} = A \times (M_{PS})^B \quad \text{Ecuación 1}$$

donde A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

- 15 Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica del peso molecular en función del volumen de elución.

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron utilizando el software PolymerChar "GPC One". Se calculó el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio z (M_z) introduciendo los resultados de GPC en las ecuaciones 2 a 4:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i RI_i}{\sum_i \left(\frac{RI_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i (RI_i * M_{PE,i})}{\sum_i RI_i} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i (RI_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (RI_i * M_{PE,i})} \quad \text{Ecuación 4}$$

dónde RI_i y $M_{PE,i}$ son la respuesta corregida de referencia del detector de concentración y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para el corte $i^{\text{ésimo}}$ de la respuesta de concentración, conjunto de datos emparejados de volumen de elución. La precisión del peso molecular medio ΔM_w es <2,6%.

- 25 La MWD se expresa como el peso molecular medio ponderado (M_w) dividido por el peso molecular medio numérico (M_n).

30 El conjunto de columnas GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran a Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero y en orden de disminución del componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación.

35 Método de CEF

El análisis de la distribución del comonomero se realiza con fraccionamiento de elución y cristalización (CEF) (PolymerChar en España, (B Monrabal et al, Macromol. Symp. , 257, 71-79, 2007). Como disolvente se utiliza orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT). La preparación de la muestra se

realiza con automuestreador a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

La columna de CEF se rellena por Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 1/8 de pulgada. Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty con la solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza utilizando una mezcla de polietileno lineal 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de manera que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura máxima a 101,0°C, y Eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, ≥ 97,0%, 1 mg/ml). Se consigue una separación basal de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8% en peso. La resolución de columna CEF se define en la ecuación 1, donde la resolución de columna es 6.0.

Ecuación 1

Resolución =	Temperatura máxima de NIST 1475a – Temperatura máxima de hexacontano
	Anchura de media altura de NIST 1475a + Anchura de media altura de hexacontano

Determinación de media altura y una décima parte de la altura del perfil de elución de CEF

El instrumento CEF se calibra de acuerdo con el Método CEF descrito en este documento, y se realiza una representación gráfica de la señal relativa del detector IR en función de la temperatura. Una única línea de base se resta de la señal de medición de IR para crear un diagrama de perfil de elución de masa relativo comenzando y terminando en masa relativa cero a sus temperaturas de elución más bajas y más altas (típicamente entre 25°C y 110°C). Por conveniencia, esta gráfica (Figura 1) se representó como una cantidad normalizada con un área equivalente a 100. En la gráfica de perfil de elución de masa relativa, se asignan picos que representan un área de al menos el 25% de la señal integrada total entre 35°C y 110°C. Los picos que no retornan a la línea de base en al menos el 10% de la altura relativa de la elución de la masa (conectada en más de un 10% de altura en su punto más bajo), se definen como un solo pico (no se utilizan métodos numéricos de deconvolución o similares) para separar matemáticamente los picos formados). A continuación, se mide cada pico separado para determinar el ancho en°C a 50% de la altura máxima del pico en el trazado del perfil de elución en masa. A continuación, se mide cada pico separado para el ancho de C en el 10% de la altura máxima en el trazado de perfil de elución de masa.

Método de CDC

La constante de distribución de comonomeros (CDC por su sigla en inglés) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomeros por CEF. CDC se define como Índice de Distribución de Comonomeros dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomeros y multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 1.

Ecuación 1

CDC =	Índice de distribución de comonomero	=	Índice de distribución de comonomero	*100
	Factor de forma de distribución de comonomero		Media anchura/Desviación típica	

El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero que oscila entre 0,5 del contenido mediano de comonomero (C_{mediano}) y 1,5 de C_{mediano} desde 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una relación de la media anchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación típica del perfil de distribución de comonomero de la temperatura máxima (T_p).

El CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF y CDC se define como índice de distribución de comonomero dividido por el factor de forma de distribución de comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la ecuación 4 y en el que el índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero variando el contenido de comonomero de 0,5 de contenido de comonomero mediano (C_{mediano}) a 1,5 de C_{mediano} desde 35,0 a 119,0°C, y en el que el Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una relación de la media anchura del perfil de distribución del comonomero dividido por la desviación típica del perfil de distribución del comonomero de la temperatura máxima (T_p).

El CDC se calcula de acuerdo con las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción de peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con un aumento de la temperatura en la etapa de 0,2°C a partir de CEF de acuerdo con la Ecuación 2.

Ecuación 2

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

5 (B) Calcular la temperatura mediana ($T_{mediana}$) a una fracción de peso acumulado de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 3.

Ecuación 3

$$\int_{35}^{T_{mediana}} w_T(T) dT = 0.5$$

10 (C) Calcular el contenido de comonomero mediano correspondiente en % molar ($C_{mediana}$) a la temperatura mediana ($T_{mediana}$) usando la curva de calibración de contenido de comonomero según la Ecuación 4.

Ecuación 4

$$\ln(1 - \text{contenido de co-monomero}) = -\frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

15 (D) Construir una curva de calibración de contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con una distribución estrecha de comonomeros (distribución monomodal de comonomeros en CEF de 35,0 a 119,0°C) Mw de 35.000 a 115.000 (medido mediante GPC convencional) con un contenido de comonomero que varía de 0,0% molar a 7,0% en moles se analizan con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en secciones experimentales de CEF;

20 (E) Calcular la calibración del contenido de comonomero utilizando la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero. La calibración se calcula a partir de cada material de referencia como se muestra en la Ecuación 4 en la que: R^2 es la constante de correlación.

25 (F) Calcular el índice de distribución de comonomeros a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que varía de $0,5 * C_{mediana}$ a $1,5 * C_{mediana}$, y si $T_{mediana}$ es superior a 98,0°C, el índice de distribución de comonomeros se define como 0,95.

30 (G) Obtener la altura máxima de pico a partir del perfil de distribución de comonomeros CEF buscando cada punto de datos para el pico más alto de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura inferior); la media anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la posterior en la mitad de la altura máxima del pico, la temperatura delantera en la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde 35,0°C, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas máximas es igual o mayor que 1,1 veces la suma de media anchura de cada pico, de la composición polimérica basada en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético de la media anchura de cada pico; y

35 (H) Calcular la desviación típica de la temperatura (*Desviación Típica*) de acuerdo con la ecuación 5

Ecuación 5

$$\text{Desviación típica} = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

Método de medición de la viscosidad de fluencia a cizallamiento cero

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

Se aplica una tensión de cizallamiento constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento en estado estacionario es lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizallamiento en estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras en este estudio. El estado estable se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de log (J(t)) vs log (t), donde J(t) es el cumplimiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio en 2 horas. La velocidad de cizallamiento en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana temporal del 10% del gráfico de ε frente a t, donde ε es deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación entre la tensión aplicada y la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilante de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores complejos de viscosidad de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y se descarta el resultado.

La **Relación de Viscosidad de Cizallamiento Cero (ZSVR)** se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular medio equivalente (M_{w-gpc}) de acuerdo con las siguientes Ecuaciones 1 y 2

Ecuación 1

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}}$$

Ecuación 2

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}$$

El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. El valor de M_{w-gpc} se determina por el método convencional de GPC (Ecuación 3). La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su M_{w-gpc} se estableció sobre la base de una serie de materiales de referencia lineales de polietileno. Una descripción de la relación ZSV-M_w se puede encontrar en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P., Sammler, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M. Jr., Huang, Joe WL, Reichel, Kenneth N., "Detección de bajos niveles de ramificación de cadena larga en poliolefinas", Conferencia Técnica Anual-Sociedad de Ingenieros de Plásticos (2008), 66 887-891.

Método de RMN de ¹H

Se añaden 3,26 g de solución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con 0,001 M de Cr³⁺. La solución en el tubo se purga con N₂ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente durante la noche para hinchar la muestra polimérica. La muestra se disuelve a 110°C con agitación. Las muestras están libres de aditivos que pueden contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como la erucamida.

Las RMN ¹H se realizan con una criosonda de 10 mm a 120°C en el espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz.

Se ejecutan dos experimentos para obtener la insaturación: el control y los experimentos de doble presaturación.

Para el experimento de control, los datos se procesan con función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base fue corregida de 7 a -2 ppm. La señal de ¹H residual de TCE se fija en 100, la integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm

como la señal de polímero entero en el experimento de control. El número de grupos CH₂, NCH₂, en el polímero se calcula como sigue:

$$N_{CH_2} = I_{total}/2 \quad \text{Ecuación 1}$$

5 Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base fue corregida de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del ¹H residual de TCE se establece en 100, las integrales correspondientes para insaturaciones (I_{vinileno}, I_{trisustituido}, I_{vinilo} e I_{vinilideno}) se integraron en base a la región mostrada en la Figura 6. Se calcula el número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno:

$$N_{vinileno} = I_{vinileno}/2 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$10 \quad N_{trisustituido} = I_{trisustituido}/2 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$N_{vinilo} = I_{vinilo}/2 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2 \quad \text{Ecuación 5}$$

La unidad de insaturación/1000 carbonos se calcula como sigue:

$$N_{vinileno}/1000C = (N_{vinileno}/N_{CH_2})*1000 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$15 \quad N_{trisustituido}/1000C = (N_{trisustituido}/N_{CH_2})*1000 \quad \text{Ecuación 7}$$

$$N_{vinilo}/1000C = (N_{vinilo}/N_{CH_2})*1000 \quad \text{Ecuación 8}$$

$$N_{vinilideno}/1000C = (N_{vinilideno}/N_{CH_2})*1000 \quad \text{Ecuación 9}$$

20 La referencia de cambio químico se establece en 6,0 ppm para la señal de ¹H del protón residual de TCT-d2. El control se ejecuta con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se lleva a cabo con una secuencia de impulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D1313s.

Método de RMN de ¹³C

25 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,74 g de tetracloroetano-d₂ que contiene 0,025 M de Cr (AcAc)₃ a 0,2 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. El oxígeno se eliminó purgando manualmente los tubos con nitrógeno usando una pipeta Pasteur durante 1 minuto. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a ~150°C usando un bloque de calentamiento con un uso mínimo de pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Las muestras se mezclaron completamente inmediatamente antes del análisis y no se dejaron enfriar antes de su inserción en la sonda de RMN calentada. Esto es necesario para asegurar que la muestra sea homogénea y representativa del conjunto. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una criosonda Bruker. Los datos se adquirieron utilizando 160 exploraciones, un retardo de repetición de pulso de 6 s con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ¹³C se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30 ppm.

35 Oligómeros en PE usando GC

Se pesan unos 5 gramos de muestra y se transfieren a una botella de vidrio. Se utiliza una pipeta para suministrar 20 ml de cloruro de metileno a la botella de vidrio. La botella se tapa con una tapa revestida con Teflón y el contenido se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de la extracción se retira una alícuota de cloruro de metileno y se coloca en un vial de autoanálisis de GC. Los extractos de muestra se analizan por GC con un detector de ionización de llama junto con un estándar de hidrocarburos. El área de pico total se determina para picos entre cloruro de metileno y C₄₄H₉₀. Se excluyen los picos de Irgafos 168, I-168 oxidado e Irganox 1076. La concentración en partes por millón se calcula incluyendo el rango de C₁₀-C₄₄ utilizando una calibración con patrón externo con un patrón de calibración de C₂₀H₄₂.

Vinilos y determinación de la insaturación por el método IR

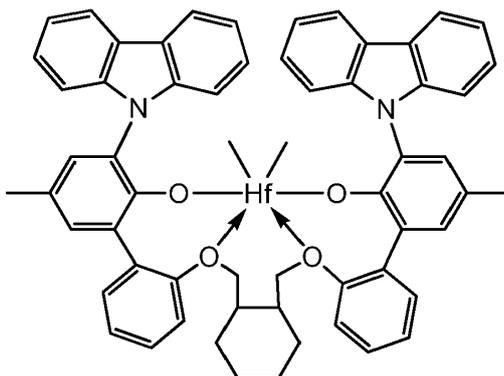
45 Los gránulos se presionan en una película y la película se analiza por FTIR para determinar la concentración de cada uno en la muestra. Los resultados se expresan como el número por 1000 carbonos. Los procedimientos se llevaron a cabo de acuerdo con el Método de Ensayo Normalizado ASTM D6248 para Vinilo y Trans Insaturación en Polietileno por Espectrofotometría Infrarroja.

REIVINDICACIONES

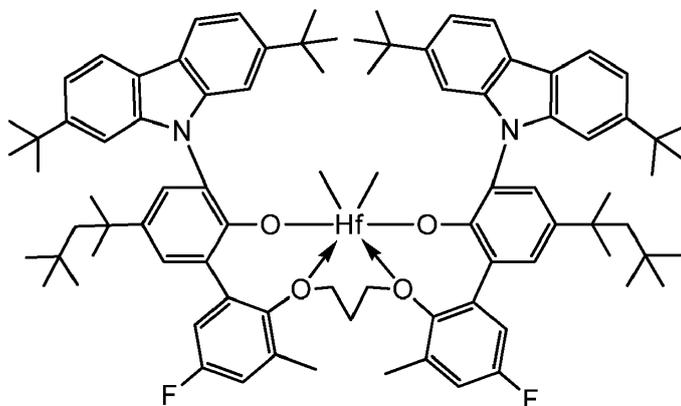
1. Una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de moldeo por inyección, que comprende:

una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende: (a) de 25 a 50 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,924 a 0,937 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,03 a 0,3 g/10 min, medido de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, (b) de 50 a 75 por ciento en peso de una segunda fracción de homopolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de mayor de 0,960 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 100 a 180 g/10 minutos, medido de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,958 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 1,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, medido de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,01 a 2,5, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, medida utilizando GPC, y tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 9 a 50, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos 1 pico en el procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), donde dicho pico comprende al menos 95 por ciento en peso del área total del perfil de elución, donde dicho pico de temperatura de elución está a una temperatura de elución mayor de 95°C, y donde la anchura del pico de temperatura de elución a 50 por ciento de altura de pico es mayor de 4°C y menor de 6°C, y donde la desviación típica de la temperatura es inferior a 6°C;

donde dicha primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina se obtiene a partir de la reacción de polimerización de etileno y una o más α -olefinas en presencia de bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodil-hafnio (IV), representado por la fórmula siguiente:



y donde dicha segunda fracción de homopolímero de etileno se obtiene a partir de la reacción de polimerización de etileno en presencia de una ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente fórmula:



2. La composición de poliolefina de la reivindicación 1, donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina caracterizada por uno o más de los siguientes:

a. tiene una insaturación vinílica de menos de 0,15 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, de acuerdo con el Método de Ensayo Normalizado para Vinil y Trans Insaturación en Polietileno por Espectrofotometría Infrarroja ASTM D6248; y/o

ES 2 634 639 T3

- b. tiene una tangente delta a 0,1 radianes/segundo, determinada a 190°C, en el intervalo de 9 a 50;
- c. tiene una CDC en el intervalo de 150 o menos;
- d. tiene un tiempo de fallo de ESCR F50 de al menos 150 horas, según se determina por ASTM 1693 Método B en Igepal acuoso al 10%; y/o

5 e. tiene un contenido de oligómeros, es decir, C₁₀ a C₄₄, inferior a 100 ppm.

3. La composición de poliolefina de la reivindicación 1, que comprende además uno o más polímeros adicionales, que comprenden polímeros de etileno, o uno o más polímeros basados en propileno, o combinaciones de los mismos.

4. Dispositivo de cierre que comprende la composición de poliolefina de la reivindicación 1.

10

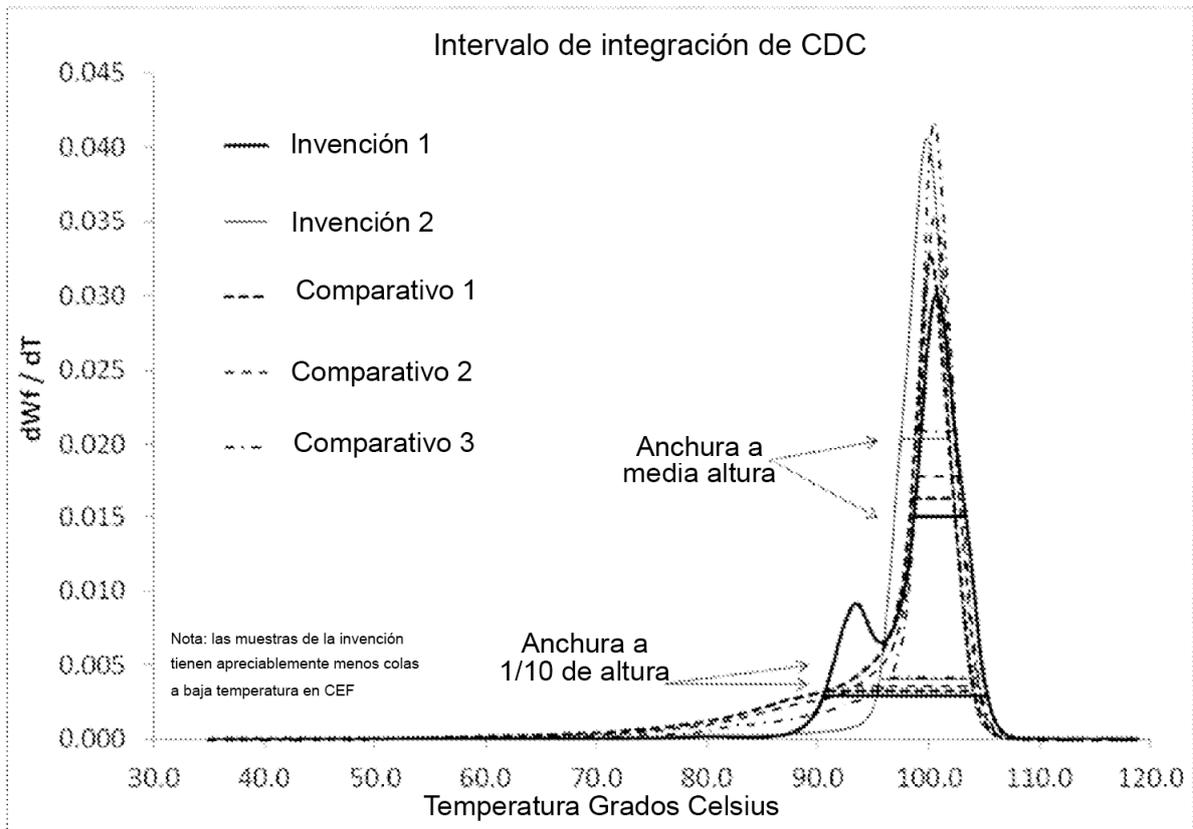


FIGURA 1