

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 153**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

B29C 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014** **PCT/IB2014/065855**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015** **WO15071807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014** **E 14802198 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019** **EP 3071643**

54 Título: **Resina de rotomoldeo bimodal con ESCR mejorada**

30 Prioridad:

18.11.2013 CA 2834068

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

19.03.2020

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

BELLEHUMEUR, CELINE y
HOIDAS, MARK

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 749 153 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

Resina de rotomoldeo bimodal con ESCR mejorada

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a polietileno para uso en artículos de rotomoldeo. Los polímeros tienen una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental excepcional en vista de sus propiedades de alto flujo y rigidez, que son útiles en una serie de aplicaciones personalizadas, incluidas piezas de mayor tamaño.

10 Técnica antecedente

Hay una serie de consideraciones diferentes para la fabricación de una resina adecuada para su uso en la fabricación por rotomoldeo. La resina necesita ser: susceptible de producción a tasas de producción comercialmente aceptables; adecuada para su uso en el proceso de rotomoldeo (por ejemplo, que tiene una temperatura de sinterización adecuada y una velocidad de enfriamiento adecuada para ser retirada del molde) y finalmente debe tener propiedades adecuadas para la aplicación de uso final. Una propiedad importante buscada es la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental. La resina no debe desarrollar grietas debido a la exposición a productos químicos, luz solar, etc. en aplicaciones tales como rociadores de tanque para uso agrícola, cisternas y piezas rotomoldeadas más pequeñas.

Las Patentes de Estados Unidos 5.382.630 y 631 expedidas el 17 de enero de 1995 a Stehling, cedidas a Exxon dan a conocer resinas bimodales que tienen propiedades físicas superiores. La patente requiere que la mezcla tenga dos o más componentes, cada uno de los cuales tiene una polidispersidad (M_w/M_n) menor que 3 y la mezcla que tenga una polidispersidad mayor que 3 y ningún componente en la mezcla que tenga un peso molecular relativamente más alto y un menor contenido de comonomero (es decir, la incorporación del comonomero es inversa). La referencia no sugiere una ESCR mejorada.

La Patente de Estados Unidos 6.969.741 expedida el 29 de noviembre de 2005 a Lustiger et al., cedida a ExxonMobil da a conocer una mezcla de polietilenos adecuados para rotomoldeo. La patente da a conocer que la diferencia en la densidad de cada componente no es inferior a $0,030 \text{ g/cm}^3$. La diferencia en las densidades de los polímeros componentes en la composición descrita en el presente documento es inferior a $0,030 \text{ g/cm}^3$.

La Patente de Estados Unidos 8.486.323 expedida el 16 de julio de 2013 a nombre de Davis, cedida a Dow Global technologies Inc., da a conocer mezclas de polímeros utilizados en artículos moldeados por rotación y que tienen una alta resistencia al impacto. Las mezclas tienen una insaturación residual de menos de 0,06 por cada 1000 átomos de carbono. Las mezclas descritas en el presente documento tienen una insaturación residual mayor de 0,06 por cada 1000 átomos de carbono.

La Patente de Estados Unidos 8.492.498 expedida el 23 de julio de 2013 a partir de una solicitud presentada el 21 de febrero de 2011 a nombre de Buck et al., cedida a Chevron Phillips divulga un polímero de alta densidad adecuado para moldeo rotacional que tiene una condición A de ESCR de tira doblada mayor de 1000 horas, según lo determinado por ASTM D 1693 en 100 % de IGEPA CO-630. El polímero también tiene un parámetro de estructura primaria (PSP2) mayor de 8,9. Las composiciones descritas en el presente documento tienen un parámetro de estructura primaria (PSP2) de 4 a 7.

Las Patentes de Estados Unidos 8.114.946 expedida el 14 de febrero de 2012 y 8.475.899 expedida el 2 de julio de 2013, reclaman ambas una fecha de prioridad de 18 de diciembre de 2008 a nombre de Yang et al., cedidas a Chevron Phillips dan a conocer un polímero preparado usando un catalizador de metalloceno enlazado mediante puentes y que tiene un contenido de ramificaciones de cadena larga (LCB) de menos de 0,008 por cada 1000 átomos de carbono, por implicación, las LCB están presentes en el polímero. El catalizador y el proceso utilizados para fabricar los polímeros de la presente invención no producen ramificaciones de cadena larga detectables. La presente invención busca proporcionar una resina de polietileno de alta densidad que tenga una excepcional resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) y buenas propiedades de flujo. Las propiedades de flujo son importantes para las resinas de rotomoldeo, ya que la resina debe ablandarse y fluir en el molde. Si las propiedades de flujo son demasiado bajas, la resina no se sinteriza en un periodo de tiempo razonable y el producto no puede fabricarse de manera económica.

En una primera realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 1. También se describe en el presente documento una composición de polietileno bimodal que tiene una densidad de $0,937$ a $0,942 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión I_2 determinado de acuerdo con ASTM D 1238 ($2,16 \text{ kg } 190^\circ\text{C} - I_2$) de $4,0$ a $7,0 \text{ g/10 min}$, e I_{21} determinado de acuerdo con ASTM D 1238 ($21,6 \text{ kg } 190^\circ\text{C} - I_{21}$) de 160 a 200 g/10 min , un I_{21}/I_2 de 30 a 40 , una ESCR de tira doblada según lo determinado por ASTM D 1693 en octoxinol-9 al 100 % para las condiciones A y B de más de 1000 horas y una insaturación de vinilo terminal mayor de 0,06, preferiblemente mayor de 0,08 por cada 1000 átomos de carbono; un parámetro de estructura primaria (PSP2) de 4 a 7, preferiblemente de 5 a 6, y una M_w/M_n global de $2,7$ a $3,5$ que comprende del 2 al 6 % en peso de uno o más comonomeros de alfa olefina C_{4-8} que, cuando se desconvolucionan en dos componentes, consiste en:

(i) del 20 al 45, preferiblemente del 20 al 35, más preferiblemente del 25 al 35 % en peso de un primer componente con una frecuencia de ramificación por cada 1000 átomos de carbono por FTIR entre 3 y 13, teniendo dicho componente una densidad tal como se determina de acuerdo con ASTM D 792 de 0,920-0,930 g/cm³; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 100.000 a 180.000 preferiblemente de 110.000 a 165.000, lo más preferiblemente de 120.000 a 150.000 g/mol y una polidispersidad de menos de 3; y

(ii) del 80 al 55, preferiblemente del 80 al 65, lo más preferiblemente del 75 al 65 % en peso de un segundo componente que comprende del 0 al 1, preferiblemente del 0,2 al 0,6 % en peso de uno o más de uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ y el resto etileno, teniendo dicho componente una densidad tal como se determina de acuerdo con ASTM D 792 de 0,945 a 0,955 g/cm³; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 15.000 a 70.000, preferiblemente de 20.000 a 40.000 y una polidispersidad de menos de 3 en donde en la diferencia de densidades entre los componentes (i) y (ii) es menor de 0,027 g/cm³, y el polímero no tiene ramificaciones de cadena larga detectables.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior que tiene un parámetro de estructura primaria (PSP2) de 4 a 7.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior en donde el componente (i) está presente en una cantidad del 20 al 35 % en peso.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior, en donde el componente (i) consiste del 1 al 25 % en peso de uno o más de uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ y el resto etileno.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior en donde el componente (i) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 120.000 a 150.000 g/mol y una polidispersidad menor que 3.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior en donde el componente (ii) está presente en una cantidad del 65 al 80 % en peso.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior, en donde el componente (ii) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000 a 50.000 y una polidispersidad menor que 3.

En una realización adicional, la presente invención proporciona un proceso para hacer una composición de polietileno bimodal como en el caso anterior, que comprende alimentar etileno y uno o más comonómeros C₄₋₈ a dos reactores de fase de solución secuenciales, en presencia de un catalizador de sitio único que comprende un ligando de fosfinimina junto con uno o más activadores.

En una realización adicional, la presente invención proporciona una parte rotomoldeada que consiste esencialmente en la composición de polietileno bimodal anterior.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de la distribución de peso molecular obtenida por cromatografía de permeación en gel (GPC), y la distribución de ramificación de cadena corta determinada a partir de GPC-FTIR de una resina del ejemplo 1.

La figura 2 es un gráfico de una representación de los valores $w_i \cdot \text{PSP2}_i$ calculados frente al log M para la resina del ejemplo 1.

La Figura 3 es un gráfico de la distribución de peso molecular obtenida por GPC del polímero del ejemplo 1 y las predicciones del modelo informático de las distribuciones de peso molecular del primer y segundo polímeros de etileno que están comprendidos en el polímero del ejemplo 1.

La Figura 4 es un gráfico de la distribución de peso molecular obtenida por cromatografía de permeación en gel (GPC), y la distribución de ramificación de cadena corta determinada a partir de GPC-FTIR de una resina del ejemplo 1. El gráfico también incluye las predicciones del modelo informático de la distribución del peso molecular del polímero, así como la distribución de ramificación de cadena corta.

La figura 5 es un gráfico de la energía de fallo media del ensayo de impacto ARM realizado a -40 °C en muestras tomadas de partes rotomoldeadas de la resina del ejemplo 1.

La Figura 6 es un gráfico de la condición A de ESCR de tira doblada 100 frente al módulo secante de flexión al 1 % en MPa para la resina del ejemplo 1.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Intervalos numéricos

[1] Además de los ejemplos de operación, o en cualquier otro punto donde se indique, se entiende que todos los

números y expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos definidos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que desea obtener la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

[2] Independientemente de que los intervalos numéricos y parámetros que explican el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

[3] También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10; es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Puesto que los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

[4] Todos los intervalos de composición expresados en el presente documento están limitados al total, y no superan, el 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso), en la práctica. Cuando están presentes en la composición múltiples componentes, la suma de las cantidades máximas de cada componente puede superar el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, las cantidades de los componentes realmente utilizadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

Los polímeros de la presente invención son polietileno bimodal y se pueden desconvolucionar en dos componentes distintos. Normalmente, esto se demuestra por la presencia de un "saliente" en el lado derecho de una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) (Figura 1). En el presente caso, hay un pequeño saliente al lado derecho de la curva GPC como se muestra en la Figura 2 que indica una pequeña cantidad de un componente de baja densidad de mayor peso molecular.

La composición global de polietileno comprende del 0,1 al 8,0, normalmente del 2,0 al 6,0 % en peso de una o más alfa-olefinas C₆₋₈ y el resto etileno. Preferiblemente, el comonomero es 1-octeno pero también podría ser 1-hexeno.

En la presente invención, el componente de mayor peso molecular está presente en una cantidad del 20 al 45 % en peso de toda la composición, preferiblemente del 20 al 35 % en peso, lo más preferiblemente del 25 al 30 % en peso, basado en el peso de toda la composición. El componente de menor peso molecular está presente en cantidades correspondientes del 80 al 55 % en peso, de toda la composición, preferiblemente del 80 al 65 % en peso, más preferiblemente del 65 al 75 % en peso basado en el peso de toda la composición.

El componente de mayor peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) mayor de 100.000, normalmente de 110.000 a 165.000, preferiblemente de 120.000 a 150.000, según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC). El componente de mayor peso molecular tiene una polidispersidad (Mw/Mn: peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) menor de 3 (por ejemplo, entre 2 y 3) normalmente menor de 2,7.

El componente de mayor peso molecular tiene una densidad menor que el componente de menor peso molecular. La densidad del componente de mayor peso molecular en el polímero puede variar de 0,920 a 0,930 g/cm³, normalmente de 0,922 a 0,926 g/cm³, preferiblemente de 0,922 a 0,925 g/cm³. La densidad del componente, o la de cualquier otro componente o la composición total, es una función del grado de incorporación de comonomero. El componente de mayor peso molecular tiene un grado de ramificación de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono de 3 a 13, normalmente de 4 a 10, preferiblemente de 4 a 8. El componente de mayor peso molecular no tiene ninguna ramificación de cadena larga.

El componente de menor peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) menor de 100.000, normalmente de 15.000 a 70.000, preferiblemente de 20.000 a 50.000, deseablemente de 20.000 a 40.000 g/mol, según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC). El componente de menor peso molecular tiene una polidispersidad (Mw/Mn) menor de 3 (por ejemplo, de 2 a 3) normalmente menor de 2,8.

El componente de menor peso molecular tiene una densidad más alta que el componente de mayor peso molecular. La densidad del componente de menor peso molecular en el polímero es mayor de 0,945 g/cm³, normalmente de 0,945 a 0,955 g/cm³, preferiblemente de 0,947 a 0,952 g/cm³. El componente de menor peso molecular (mayor densidad) tiene un grado de ramificación de cadena corta de menos de 5 por cada 1000 átomos de carbono, normalmente de 0,5 a 4, preferiblemente de 1 a 3 ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono. El componente de menor peso molecular no tiene ninguna ramificación de cadena larga.

La diferencia en la densidad del componente de mayor peso molecular y los componentes de menor peso molecular es inferior a 0,027 g/cm³.

- 5 Los catalizadores utilizados para producir los polímeros de la presente invención no producen ramificaciones de cadena larga.

Las propiedades generales de la composición de polietileno incluyen las siguientes:

- 10 densidad de 0,935 a 0,942 g/cm³;
índice de fusión bajo una carga de 2,16 kg (I2) a una temperatura de 190 °C según se determina por ASTM 1238 de 4 a 7, preferiblemente de 4,5 a 6 g/10 minutos;
un índice de fusión bajo una carga de 21,6 kg (I21) a una temperatura de 190 °C según lo determinado por ASTM 1238 de 150 a 210, preferiblemente de 160 a 200 g/10 minutos;
15 una relación de flujo de fusión (I21/I2) de 28 a 40, preferiblemente de 30 a 37;
un parámetro de estructura primaria (PSP2) de 4 a 7, preferiblemente de 5 a 6;
una ESCR en la condición A en 100 % de IGEPAL® CO-630 (octoxinol-9) mayor de 1000 horas; y
una ESCR en la condición B en 100 % de IGEPAL® CO-630 mayor de 1000 horas.

- 20 En general, la composición comprende del 2 al 8, preferiblemente del 2 al 5 % en peso de uno o más comonómeros C4-8.

El polímero general incorpora las siguientes características moleculares:

- 25 Frecuencia de ramificación de cadena corta/1000 átomos de carbono por FTIR entre 1 y 8, preferiblemente entre 3 y 6;
Contenido de comonómero (% en peso) por FTIR del 0,1 al 8,0, preferiblemente del 2,0 al 5,0;
Insaturación interna por cada 1000 átomos de carbono por FTIR de 0,07 a 0,3;
Insaturación de la cadena lateral por cada 1000 átomos de carbono por FTIR normalmente menos de 0,1;
30 Insaturación terminal por cada 1000 átomos de carbono por FTIR de 0,07 a 0,14;
Peso molecular promedio en número (Mn) por GPC de 11.000 a 35.000, preferiblemente de 20.000 a 25.000;
Peso molecular promedio en peso (Mw) por GPC de 55.000 a 82.000, preferiblemente de 60.000 a 70.000;
Peso molecular promedio Z (Mz) por GPC de 140.000 a 200.000, preferiblemente de 160.000 a 180.000;
Polidispersidad (Mn/Mw) de 2,7 a 5, preferiblemente de 2,8 a 4, deseablemente menos de 3,5;
35 Un índice (Mz/Mw) de 2,0 a 2,9, preferiblemente de 2,30 a 2,60; y
Un parámetro de estructura primaria (PSP2) de aproximadamente 4 a 7, preferiblemente de 5 a 6.

El cálculo de PSP2 está descrito por DesLauriers y Rohlfing en Macromolecular Symposia (2009), 282 (Polyolefin Characterization--ICPC 2008), páginas 136-149. El cálculo de PSP2 se puede describir, en general, como un proceso de múltiples etapas. La primera etapa implica estimar la densidad de homopolímero (o polímero de bajo comonómero) de una muestra a partir de la distribución de peso molecular de la muestra como se describe en la Ecuación 1. La primera etapa tiene en cuenta los efectos del peso molecular en la densidad de la muestra.

$$1 / \rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int 1 / \rho (dw / d \log M) d \log M \quad (\text{Ec. 1})$$

donde: $\rho = 1,0748 - (0,0241) \log M$.

Los valores de densidad a pesos moleculares inferiores a 720 g/mol son iguales a 1,006 g/cm³ de acuerdo con este método. En la segunda etapa, para tener en cuenta las contribuciones adicionales a la supresión de la densidad por la presencia de ramificaciones de cadena corta para cada corte de peso molecular (MW), la diferencia entre la densidad aparente medida del copolímero y la densidad calculada del homopolímero se divide por el nivel general de ramificación de cadena corta (SCB) (medido por cromatografía de exclusión por tamaño-espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier o por RMN C13) y posteriormente se aplica al nivel de SCB en cada corte de MW. La densidad aparente original observada del copolímero (a 0,852 g/cm³) se obtiene a través de la suma de los cortes de MW como se ha descrito anteriormente. Los cálculos se han simplificado al suponer que todos los niveles de SCB tendrán el mismo efecto en la supresión de la densidad. Sin embargo, debe entenderse que la efectividad de un nivel de SCB particular para suprimir la densidad variará (es decir, la capacidad de SCB para alterar la cristalinidad disminuye a medida que aumenta el nivel de SCB). Como alternativa, si no se conoce la densidad del copolímero, entonces los efectos de SCB en la densidad de la muestra se pueden estimar en la segunda etapa utilizando la Ecuación 2 como se describe por DesLauriers y Rohlfing en la Publicación de Solicitud de Patente N.º 2007/0298508, donde el cambio en la densidad $\Delta\rho$ se refiere al valor que se resta del valor dado en la ecuación 1 sobre una base molecular de corte por corte.

$$\Delta\rho = C_1(\text{SCB}/\text{PDI})^{C_2} - C_3(\text{SCB}/\text{PDI})^{C_4} \quad (\text{Ec. 2})$$

En la ecuación 2, $C_1 = 1,25\text{E-}02$, $C_2 = 0,5$, $C_3 = 7,51\text{E-}05$, $C_4 = 0,62$ y $n = 0,32$.

La tercera etapa en el cálculo de PSP2 es calcular la cantidad de $2 l_c + l_a$ donde l_c es el espesor de la lámina cristalina estimado (en nm) e l_a es el espesor estimado (en nm) del material amorfo a un peso molecular particular dado por las siguientes ecuaciones:

$$T_m(^{\circ}\text{C.}) = (20587,5149640828)\rho^3 - (63826,2771547794)\rho^2 + (65965,7028912473) - 22585,2457979131 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$l_c(\text{nm}) = \frac{0,624 \text{ nm} T_m^0(K)}{T_m^0(K) - T_m(K)} \quad (\text{Ec. 4})$$

En la ecuación 3, se dan valores asignados de 20 °C y 142,5 °C para valores de densidad de 0,852 g/cm³ y 1,01 g/cm³, respectivamente. La ecuación 4 es una forma de la bien aceptada ecuación de Gibbs Thompson. El espesor de la capa amorfa (l_a) se calcula utilizando las ecuaciones 5a y 5b:

$$w_c = \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right) \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (\text{Ec. 5a})$$

$$l_a = \rho_c l_c (1 - w_c) / \rho_a w_c \quad (\text{Ec. 5b})$$

donde: w_c = cristalinidad de la fracción de peso
 ρ = densidad calculada del corte de MW
 ρ_c = densidad de muestra 100 % cristalina (asignada 1,006 g/cm³)
 ρ_a = densidad de la fase amorfa (0,852 g/cm³)

La cuarta etapa calcula la probabilidad de molécula de unión (P) para cada peso molecular y el valor $2 l_c + l_a$ respectivo de acuerdo con las ecuaciones 6a y 6b:

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr} \quad (\text{Ec. 6a})$$

donde $b^2 = \frac{3}{2\bar{r}^2}$ y $\bar{r}^2 = (Dnl^2)$.

Los símbolos anteriores tienen los siguientes significados:

P = Probabilidad de formación de cadena de unión

L = Distancia crítica (nm) = $2 l_c + l_a$

D = Factor de extensión de la cadena en estado fundido = 6,8 para polietileno

n = Número de enlaces = $M_w/14$ para polietileno

l = La longitud del enlace = 0,153 nm para polietileno

$$P = \frac{1}{3} \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{4b^3} - \int_0^L r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\frac{\sqrt{\pi}}{4b^3}} = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^L r^2 \exp(-b^2 r^2) dr \right) \quad (\text{Ec. 6b})$$

Finalmente, los valores de PSP2 se calculan a partir de las ecuaciones 6a y 6b tratando este valor esencialmente como un factor de ponderación (P_i) para cada corte de la MWD, donde P_i se multiplicó arbitrariamente x 100 y posteriormente se definió como PSP2_i . Como en todos los cálculos mencionados anteriormente, este valor en cada corte se multiplica por la fracción de peso respectiva (w_i) del perfil de MWD para obtener un valor para el polímero en masa.

En la Figura 2 se muestra un gráfico de los valores calculados de $w_i \cdot \text{PSP2}_i$ contra el log M para el ejemplo inventivo 1, que también puede ser esclarecedor cuando se intenta comprender y predecir las relaciones de propiedad de estructura. El área bajo la curva resultante de $w_i \cdot \text{PSP2}_i$ frente a log M define PSP2 para toda la muestra de polímero.

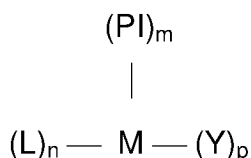
El polímero se puede preparar usando una técnica de polimerización en solución. En la solución de polimerización de

etileno con uno o más comonómeros, normalmente alfa-olefinas C₃₋₈, preferiblemente C₄₋₈, preferiblemente hexeno u octeno, más preferiblemente octeno, los monómeros se disuelven normalmente en un disolvente de hidrocarburo inerte, normalmente un hidrocarburo C₅₋₁₂, que puede estar no sustituido o sustituido con un grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible en el mercado es "Isopar E" (disolvente alifático C₈₋₁₂, Exxon Chemical Co.).

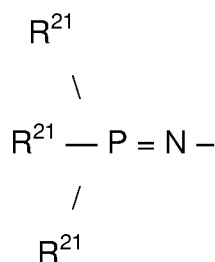
El catalizador y los activadores también se disuelven en el disolvente o se suspenden en un diluyente miscible con el disolvente en las condiciones de reacción.

El catalizador

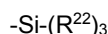
El catalizador es un compuesto de la fórmula:



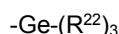
en donde M se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; PI es un ligando de fosfinimina de fórmula:



en donde cada R²¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo, normalmente C₁₋₁₀, que no están sustituidos o están sustituidos adicionalmente por un átomo de halógeno; radicales alcoxi C₁₋₈; radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; radicales amido; radical sililo de la fórmula:



en donde cada R²² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, y radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; y un radical germanilo de la fórmula:



en donde R²² es tal como se ha definido anteriormente;

L es un ligando de tipo ciclopentadienilo monoaniónico seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos de tipo ciclopentadienilo, Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en ligandos activables; m es 1 o 2; n es 0 o 1; p es un número entero y la suma de m+n+p es igual al estado de valencia de M.

Las fosfoniminas preferidas son aquellas en las que cada R²¹ es un radical hidrocarbilo, preferiblemente un radical hidrocarbilo C₁₋₆, lo más preferiblemente un radical hidrocarbilo C₁₋₄.

El término "ciclopentadienilo" se refiere a un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y enlazado normalmente al sitio del catalizador activo, generalmente un metal (M) de grupo 4 a través de enlaces η⁵. El ligando de ciclopentadienilo puede estar no sustituido o hasta completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₁₀ que están no sustituidos o sustituidos adicionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C₁₋₄; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; radicales sililo de la fórmula -Si-(R)₃ en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; y radicales germanilo de la fórmula -Ge-(R)₃ en donde cada R es tal como se ha definido anteriormente.

Preferiblemente el ligando de tipo ciclopentadienilo se selecciona del grupo que consiste en un radical

ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo, radicales que están no sustituidos o hasta completamente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro; radicales alquilo C₁₋₄; y un radical fenilo o bencilo que está no sustituido o sustituido con uno o más átomos de flúor.

- 5 Los ligandos activables Y pueden seleccionarse del grupo que consiste en un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₂₀, radicales arilalquilo C₇₋₁₂, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden estar sustituidos con hasta dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄. Preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.
- 10 Los catalizadores de fosfinimina adecuados son complejos organometálicos del Grupo 4 que contienen un ligando de fosfinimina (como se ha descrito anteriormente) y un ligando de tipo ciclopentadienilo (L) y dos ligandos activables. Los catalizadores no están enlazados mediante puentes.

Activadores

- 15 Los activadores para el catalizador se seleccionan normalmente del grupo que consiste en aluminóxanos y activadores iónicos.

Alumóxanos

- 20 El alumóxano adecuado puede ser de la fórmula: (R⁴)₂AlO(R⁴AlO)_mAl(R⁴)₂ en donde cada R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ y m es de 0 a 50, preferiblemente R⁴ es un radical alquilo C₁₋₄ y m es de 5 a 30. El metilalumóxano (o "MAO") en el que cada R es metilo es el alumóxano preferido.

- 25 Los alumóxanos son bien conocidos como cocatalizadores, particularmente para catalizadores de tipo metaloceno. Los alumóxanos también son artículos de comercio fácilmente disponibles.

- 30 El uso de un cocatalizador de alumóxano generalmente requiere una relación molar de aluminio al metal de transición en el catalizador de 20:1 a 1000:1. Las relaciones preferidas son de 50:1 a 250:1.

- El MAO disponible en el mercado contiene normalmente alquil aluminio libre (por ejemplo, trimetilaluminio o "TMA") que puede reducir la actividad del catalizador y/o ampliar la distribución del peso molecular del polímero. Si se requiere un polímero de distribución de peso molecular estrecho, se prefiere tratar dicho MAO disponible en el mercado con un aditivo que sea capaz de reaccionar con el TMA. Se prefieren los alcoholes (siendo particularmente preferidos los fenoles con impedimentos estéricos) para este propósito.
- 35

Cocatalizadores "Activadores Iónicos"

- 40 Los llamados "activadores iónicos" también son bien conocidos para catalizadores de metaloceno. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N.º 5.198.401 (Hlatky y Turner) y la Patente de Estados Unidos N.º 5.132.380 (Stevens y Neithamer).

- 45 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los expertos en la materia piensan que los "activadores iónicos" inicialmente provocan la abstracción de uno o más de los ligandos activables de una manera que ioniza el catalizador a un catión, luego proporciona un anión no coordinante voluminoso, lábil, que estabiliza el catalizador en forma catiónica. El anión no coordinante voluminoso permite que la polimerización de olefinas transcurra en el centro del catalizador catiónico (presumiblemente porque el anión no coordinante es lo suficientemente lábil como para ser desplazado por el monómero que se coordina con el catalizador. Los activadores iónicos preferidos son los activadores iónicos que contienen boro descritos en (i) (iii) a continuación:
- 50

- (i) compuestos de la fórmula [R⁵]⁺[B(R⁷)₄]⁻ en donde B es un átomo de boro, R⁵ es un hidrocarbilo aromático (por ejemplo, catión trifenilmetilo) y cada R⁷ se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₄ que está no sustituido o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula --Si--(R⁹)₃; en donde cada R⁹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁₋₄; y
- 55 y (ii) compuestos de la fórmula [(R⁸)_t ZH]⁺[B(R⁷)₄]⁻ en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R⁸ se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₈, un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo C₁₋₄, o un R⁸ tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilinio y R⁷ es como se ha definido anteriormente; y
- 60 y (iii) compuestos de la fórmula B(R⁷)₃ en donde R⁷ es como se ha definido anteriormente.

- En los compuestos anteriores preferiblemente R⁷ es un radical pentafluorofenilo, y R⁵ es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R⁸ es un radical alquilo C₁₋₄ o R⁸ tomado junto con el átomo de nitrógeno forma un radical anilinio que está sustituido con dos radicales alquilo C₁₋₄.
- 65

El "activador iónico" puede abstraer uno o más ligandos activables para ionizar el centro del catalizador a un catión pero no para unirse covalentemente con el catalizador y proporcionar suficiente distancia entre el catalizador y el activador ionizante para permitir que una olefina polimerizable entre en el sitio activo resultante.

5 Los ejemplos de activadores iónicos incluyen: trietilamonio tetra(fenil)boro; tripropilamonio tetra(fenil)boro; tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro; trimetilamonio tetra(p-tolil)boro; trimetilamonio tetra(o-tolil)boro; tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro; tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro; tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro; tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro; tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro; tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro; N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro; N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro; N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro; di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro; dicitlohexilamonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra(fenil)boro; tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro; tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro; borato de tropilio tetraquispentafluorofenilo; borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo; borato de benceno(diazonio)tetraquispentafluorofenilo; borato de tropilio feniltrispentafluorofenilo; borato de trifenilmetilio feniltrispentafluorofenilo; borato de benceno(diazonio)feniltrispentafluorofenilo; borato de tropilio tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenilo); borato de trifenilmetilio tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenilo); borato de benceno(diazonio)tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo); borato de tropilio tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo); borato de benceno(diazonio)tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo); borato de tropilio tetraquis(1,2,2-trifluoroetenilo); borato de trifenilmetilio tetraquis(1,2,2-trifluoroetenilo); borato de benceno(diazonio)tetraquis(1,2,2-trifluoroetenilo); borato de tropilio tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo); borato de trifenilmetilio tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo); y borato de benceno(diazonio)tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo).

Los activadores iónicos disponibles en el mercado incluyen: borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo; borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo; y trispentafluorofenil borano.

25 El activador iónico se puede usar a aproximadamente equivalentes molares de boro con respecto al metal del grupo IV en el catalizador. Las relaciones molares adecuadas de metal del grupo IV del catalizador a boro pueden variar de 1:1 a 3:1, preferiblemente de 1:1 a 1:2.

30 En algunos casos, el activador iónico puede usarse en combinación con un activador de alquilación (que también puede servir como eliminador). El activador iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^3)_pMgX_{2-p}$ en donde X es un haluro y cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^3Li , en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, $(R^3)_qZnX_{2-q}$ en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, X es halógeno y q es 1 o 2; $(R^3)_sAlX_{3-s}$ en donde R^3 es como se ha definido anteriormente, X es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferiblemente, en los compuestos anteriores, R^3 es un radical alquilo C_{1-4} y X es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutilmagnesio $((Bu)_2Mg)$, y butiletilmagnesio $(BuEtMg)$ o $BuMgEt$.

40 Si el catalizador de fosfinimina se activa con una combinación de activadores iónicos (por ejemplo, compuestos de boro) y agente de alquilación, la relación molar del metal del grupo IV del catalizador: metaloide (boro) del activador iónico:el metal del agente de alquilación puede variar de 1:1:1 a 1:3:10, preferiblemente de 1:1,3:5 a 1:1,5:3.

Proceso de polimerización

45 La temperatura del(de los) reactor(es) en un proceso en solución a alta temperatura es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 300 °C, preferiblemente de aproximadamente 120 °C a 250 °C. El límite superior de temperatura estará influido por consideraciones bien conocidas por los expertos en la materia, como el deseo de maximizar la temperatura de operación (para reducir la viscosidad de la solución), mientras se mantienen buenas propiedades del polímero (ya que las temperaturas de polimerización incrementadas generalmente reducen el peso molecular del polímero). En general, la temperatura de polimerización superior estará preferiblemente entre 200 y 300 °C. El proceso de reacción más preferido es un "proceso de presión media", lo que significa que la presión en el reactor es, preferiblemente, menor de aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kiloPascuales o kPa). Las presiones preferidas son de 10.000 a 40.000 kPa (1450-5800 psi), lo más preferiblemente de aproximadamente 14.000-22.000 kPa (de 2.000 psi a 3.000 psi).

55 En algunos esquemas de reacción, la presión en el sistema del reactor debe ser lo suficientemente alta como para mantener la solución de polimerización como una solución monofásica y para proporcionar la presión aguas arriba necesaria para alimentar la solución de polímero desde el sistema del reactor a través de un sistema intercambiador de calor y un sistema de desvolatilización. Otros sistemas permiten que el disolvente se separe en una corriente rica en polímero y pobre en polímero para facilitar la separación del polímero.

65 El proceso de polimerización en solución puede realizarse en un "sistema de reactor" agitado que comprende uno o más reactores de tanque agitado o en uno o más reactores de circuito cerrado o en un sistema mixto de reactor de circuito cerrado y tanque agitado. Los reactores pueden funcionar en tándem o en paralelo. En un sistema de reactor de doble tándem, el primer reactor de polimerización funciona preferiblemente a una temperatura más baja. El tiempo de residencia en cada reactor dependerá del diseño y la capacidad del reactor. En general, los reactores deben

funcionar en condiciones para lograr una mezcla completa de los reactivos. Además, se prefiere que del 20 al 60 % en peso del polímero final se polimerice en el primer reactor, polimerizando el resto en el segundo reactor.

Un proceso de polimerización en solución particularmente útil utiliza al menos dos reactores de polimerización en serie. La temperatura de polimerización en el primer reactor es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 180 °C (preferiblemente de aproximadamente 120 °C a 160 °C) y el segundo reactor funciona preferiblemente a una temperatura más alta (hasta aproximadamente 220 °C). El proceso de reacción más preferido es un "proceso de presión media", lo que significa que la presión en el reactor es, preferiblemente, menor de aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kiloPascuales o kPa), lo más preferiblemente de aproximadamente 2.000 a 3.000 psi (aproximadamente 14.000-22.000 kPa).

Ejemplos

Métodos de ensayo

Se determinaron Mn, Mw y Mz (g/mol) por cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) con detección diferencial de índice de refracción mediante calibración universal (por ejemplo, ASTM-D646-99). La distribución de pesos moleculares (MWD) se refiere a la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn).

Se utilizó GPC-FTIR para determinar el contenido de comonomero en función del peso molecular. Después de la separación del polímero por GPC, un FTIR en línea mide la concentración del polímero y los grupos terminales metilo. Los grupos terminales metilo se usan en los cálculos de frecuencia de ramificación. La calibración convencional permite el cálculo de una distribución de peso molecular.

Se realizaron desconvoluciones matemáticas para determinar la cantidad relativa de polímero, el peso molecular y el contenido de comonomero del componente fabricado en cada reactor, suponiendo que cada componente de polímero sigue una función de distribución de peso molecular de Flory y tiene una distribución homogénea de comonomero en todo el intervalo de peso molecular. La distribución uniforme de comonomero de cada componente de resina, que es el resultado del uso de un catalizador de sitio único, permitió la estimación del contenido de ramificación de cadena corta (SCB), en ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono para el primer y segundo polímeros de etileno, basado en las cantidades relativas desconvolucionadas del primero y segundo componentes del copolímero de etileno en la composición de polietileno, y sus parámetros de peso molecular de resina estimados a partir del procedimiento anterior.

La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1.000 átomos de carbono) de las muestras de copolímero se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) según ASTM D6645-01. Se usó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR para la medición. También se utilizó FTIR para determinar los niveles de insaturación interna, de cadena lateral y terminal.

El contenido de comonomero también se puede medir usando técnicas de RMN de ¹³C como se analiza en Randall Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pág. 285; Patente de Estados Unidos N.º 5.292.845 y documento WO 2005/121239.

La densidad de la composición de polietileno (g/cm³) se midió de acuerdo con ASTM D792.

Los índices de fusión I₂, I₆ e I₂₁ para la composición de polietileno se midieron de acuerdo con ASTM D1238.

La densidad y el índice de fusión del primer y el segundo polímeros de etileno que comprenden la composición de polietileno se determinaron basándose en modelos de composición. Se usaron las siguientes ecuaciones para calcular la densidad y el índice de fusión I₂ (REFERENCIA a la Patente de Estados Unidos N.º 8.022.143, B2, de Wang, cedida a NOVA Chemicals y publicada el 20 de sept. de 2011):

$$\text{Densidad} = 0,979863 - 5,95808 \times 10^{-3} \left(\frac{SBC}{1000C} \right)^{0,65} - 3,8133 \times 10^{-4} [\log_{10}(M_n)]^3 - 5,77986 \times 10^{-6} \left(\frac{M_w}{M_n} \right)^3 + 5,57395 \times 10^{-3} \left(\frac{M_z}{M_w} \right)^{0,25}$$

$$\begin{aligned} \log_{10}(\text{Índice de fusión } I_2) &= 22,326528 + 3,467 \times 10^{-3} [\log_{10}(M_n)]^3 - 4,322582 [\log_{10}(M_w)] - 1,80061 \\ &\times 10^{-1} [\log_{10}(M_z)]^2 + 2,6478 \times 10^{-2} [\log_{10}(M_z)]^3 \end{aligned}$$

donde Mn, Mw, Mz y SCB/1000C son los valores desconvolucionados de los componentes individuales del polímero de etileno, tal como se obtiene de los resultados de la desconvolución descrita anteriormente.

El pico de fusión primario (°C), el calor de fusión (J/g) y la cristalinidad (%) se determinaron usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la siguiente manera: el instrumento se calibró primero con indio; después de lo cual una muestra de polímero se equilibró a 0 °C; la temperatura se aumentó a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; la masa fundida se mantuvo a esa temperatura durante cinco minutos; la masa fundida se enfrió entonces a 0 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantuvo a 0 °C durante cinco minutos; la muestra se calentó por segunda vez a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El pico de fusión (T_m), el calor de fusión y la cristalinidad informados se calculan en función del segundo ciclo de calentamiento.

Las placas moldeadas a partir de las composiciones de polietileno se ensayaron de acuerdo con los siguientes métodos de ASTM: Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) de tira doblada, ASTM D1693; Propiedades de flexión, ASTM D 790; Propiedades de tracción, ASTM D 638.

Las piezas rotomoldeadas se prepararon en una máquina de moldeo rotacional vendida con el nombre comercial Rotospeed RS3-160 por Ferry Industries Inc. La máquina tiene dos brazos que giran alrededor de un eje central dentro de un horno cerrado. Los brazos están equipados con placas que giran en un eje que es aproximadamente perpendicular al eje de rotación del brazo. Cada brazo está equipado con seis moldes de aluminio fundido que producen cubos de plástico que tienen dimensiones de 12,5 pulgadas (31,8 cm) x 12,5 pulgadas x 12,5 pulgadas. La rotación del brazo se ajustó a aproximadamente 8 revoluciones por minuto (rpm) y la rotación de la placa se ajustó a aproximadamente 2 rpm. Estos moldes producen piezas que tienen un espesor nominal de aproximadamente 0,25 pulgadas (0,64 cm) cuando se llenan inicialmente con una carga convencional de aproximadamente 3,7 kg de resina de polietileno en forma de polvo (tamaño de malla de EE. UU. 35). La temperatura dentro del horno cerrado se mantuvo a una temperatura de 560 °C. Los moldes y su contenido se calentaron durante un período de tiempo específico, hasta que se logra la densificación completa del polvo. Los moldes se enfriaron posteriormente en un ambiente controlado antes de retirar las piezas.

Se recogieron muestras de las piezas moldeadas para medir la densidad y el color. El ensayo de impacto ARM se realizó según ASTM D5628 a una temperatura de ensayo de -40 °C.

La resina

Las composiciones de polietileno bimodal se prepararon en una planta piloto de doble reactor.

En este proceso de doble reactor, el contenido del primer reactor fluye hacia el segundo reactor, estando ambos bien mezclados. El proceso funciona usando corrientes de alimentación continuas. El catalizador (dicloruro tri-*terc*-butilfosfinimina de ciclopentadienil Ti) con activador se alimentó a ambos reactores. La tasa de producción global fue de aproximadamente 90 kg/h. Las condiciones de polimerización se proporcionan en la Tabla 1.

TABLA 1

	Ejemplo 1
Etileno dividido entre el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) (R1/(R1+R2))	0,30
Octeno dividido entre el primer Reactor (R1) y el segundo reactor (R2)	1,0
Relación de octeno a etileno en alimentación nueva	0,11
Hidrógeno en el reactor 1 (ppm)	0,8
Hidrógeno en el reactor 2 (ppm)	7,8
Temperatura del reactor 1 (°C)	140
Temperatura del reactor 2 (°C)	212
Alimentación de catalizador en el reactor 1 (ppm)	0,2
Alimentación de catalizador en el reactor 2 (ppm)	0,47

Las composiciones de polímeros preparadas en la planta piloto se estabilizaron usando un paquete de aditivos convencionales para aplicaciones de moldeo rotacional antes de llevar a cabo ensayos de prueba de placa.

Las propiedades de las resinas resultantes se comparan con una resina de línea base interna de NOVA Chemicals y dos resinas de rotomoldeo disponibles en el mercado que se denominan ejemplos comparativos 2 y 3, respectivamente. Los resultados se exponen en la Tabla 2. Las propiedades de las placas prensadas, así como las piezas rotomoldeadas hechas a partir de las composiciones de polietileno, se presentan en las Tablas 3 y 4.

TABLA 2

	Resina Base Interna	Ejemplo Inventivo 1	Resina Comercial W4101 Ejemplo Comparativo 2	Resina Comercial W4506 Ejemplo Comparativo 3
Densidad (g/cm ³)	0,9395	0,9395	0,9349	0,9396
Índice de fusión I ₂ (g/10 min)	5,52	5,45	7,32	3,54
Índice de fusión I ₆ (g/10 min)	20,9	23,9	28,4	14,1
Índice de fusión I ₂₁ (g/10 min)	116	185	171	82,8
Relación de Flujo de Fusión (I ₂₁ /I ₂)	21	34	23,2	24,1
Frec. Ramificación/1000C	3,7	4,6	7,4	4,4
ID del Comonomero	Octeno	Octeno	Octeno	Octeno
Contenido de Comonomero (% en moles)	0,7	1,0	1,5	0,9
Contenido de Comonomero (% en peso)	2,9	3,7	5,7	3,4
Insat. Interna/1000C	0,19	0,19	0,02	0,01
Insat. Cadena Lateral/1000C	0,01	0,02	0,02	0
Insat. Terminal/1000C	0,1	0,09	0,4	0,38
M _n	27680	24106	24199	33030
M _w	66178	67459	58817	71148
M _z	131600	170027	118009	135698
Índice de polidispersidad (M _w /M _n)	2,39	2,8	2,43	2,15
Índice (M _z /M _w)	2,0	2,5	2,0	1,9
Distribución de Comonomero	Inversa	Inversa	Normal	Normal
PSP2	3,9	5,4	3,1	3,0

TABLA 3

	Resina Base Interna	Ejemplo Inventivo 1	Resina Comercial W4101 Ejemplo Comparativo 2	Resina Comercial W4101 Ejemplo Comparativo 3
Mód. Secante Flexión 1 % (MPa)	809	836	624	757
Desv. Mód. Secante Flexión 1 % (MPa)	23	18	20	36
Cond A ESCR (horas) 100 % CO-360	74	>1000	55	96
Cond B ESCR (horas) 100 % CO-360	100-185	>1000	55	96

- 5 Los datos muestran que el ejemplo inventivo tiene una buen intervalo para el proceso de moldeo rotacional (Figura 3) junto con un excelente rendimiento de ESCR y rigidez (Tabla 3, Figura 4). En comparación con ejemplos con densidades similares, la invención combina un alto contenido de comonomero y una distribución inversa de comonomero. Los atributos moleculares de la invención son críticos para mantener una combinación de buena procesabilidad del rotomoldeo, alta ESCR y una alta densidad que, a su vez, favorece una mayor rigidez.

10

Aplicabilidad industrial

Las resinas de la presente invención tienen buenas propiedades de flujo y alta resistencia al agrietamiento por estrés

ambiental y son útiles para rotomoldeo de piezas de plástico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno bimodal que tiene una densidad de 0,935 a 0,942 g/cm³, un índice de fusión I₂ determinado de acuerdo con ASTM D 1238 (2,16 kg 190 °C - I₂) de 4,0 a 7,0 g/10 min, e I₂₁ determinado de acuerdo con ASTM D 1238 (21,6 kg 190 °C - I₂₁) de 150 a 210 g/10 min, un I₂₁/I₂ de 28 a 40, una ESCR de tira doblada según se determina por ASTM D 1693 en el 100 % de octoxinol-9 para las condiciones A y B de más de 1000 horas, una insaturación de vinilo terminal de 0,07 a 0,14 por cada 1000 átomos de carbono, una Mw/Mn global de 2,8 a 4,0, que comprende del 0,1 al 8 % en peso de uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ que, cuando se desconvolucionan en dos componentes, consisten en:
 - (i) del 20 al 45 % en peso de un primer componente que comprende uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ y el resto etileno, teniendo dicho componente una densidad tal como se determina de acuerdo con ASTM D 792 de 0,920-0,930 g/cm³; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 100.000 a 180.000 g/mol y una polidispersidad de menos de 3; y
 - (ii) del 80 al 55 % en peso de un segundo componente que comprende uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ y el resto etileno, teniendo dicho componente una densidad determinada de acuerdo con ASTM D 792 de 0,945 a 0,955 g/cm³, un peso molecular promedio en peso (Mw) de 15.000 a 70.000, y una polidispersidad de menos de 3, en donde la diferencia en las densidades entre los componentes (i) y (ii) es menor de 0,027 g/cm³.
2. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un parámetro de estructura primaria (PSP2) de 4 a 7.
3. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el componente (i) está presente en una cantidad del 20 al 35 % en peso.
4. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el componente (i) consiste del 1 al 25 % en peso de uno o más de uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₈ y el resto etileno.
5. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el componente (i) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 120.000 a 150.000 g/mol y una polidispersidad de menos de 3.
6. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el componente (ii) está presente en una cantidad del 80 al 65 % en peso.
7. La composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el componente (ii) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000 a 50.000 y una polidispersidad de menos de 3.
8. Un proceso para fabricar una composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende alimentar etileno y uno o más comonómeros C₄₋₈ a dos reactores de fase de solución en presencia de un catalizador de sitio único que comprende un ligando de fosfinimina junto con uno o más activadores.
9. Una pieza rotomoldeada que consiste esencialmente en una composición de polietileno bimodal de acuerdo con la reivindicación 1.

Figura 1

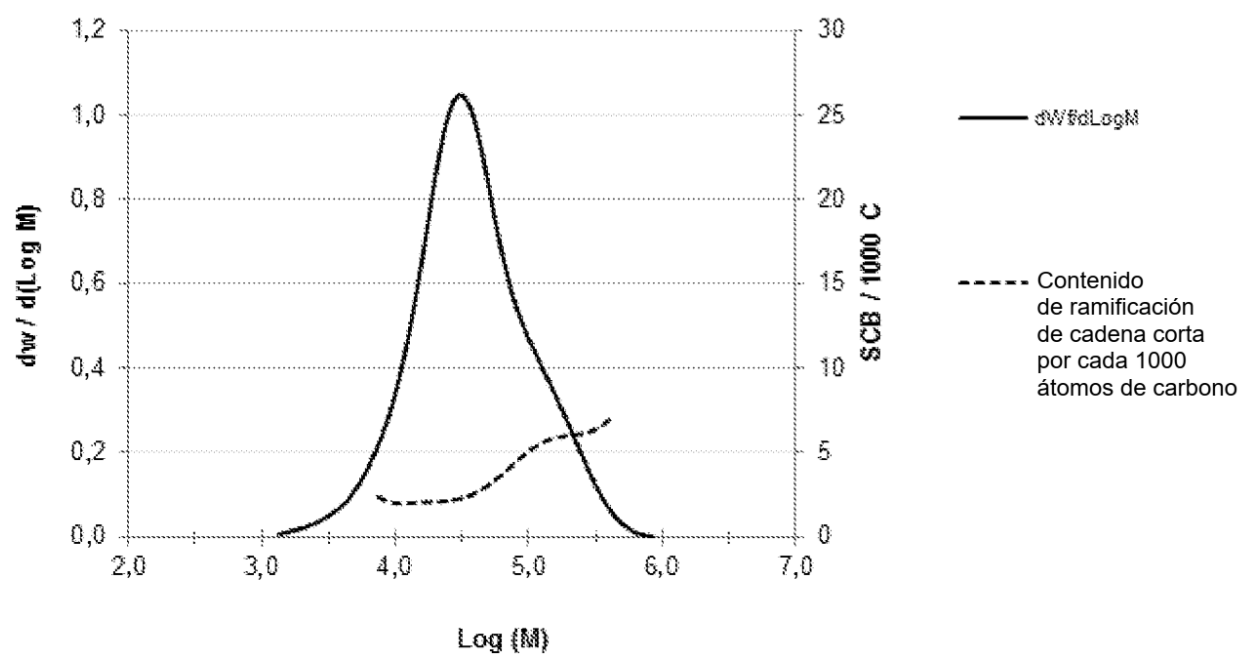


Figura 2

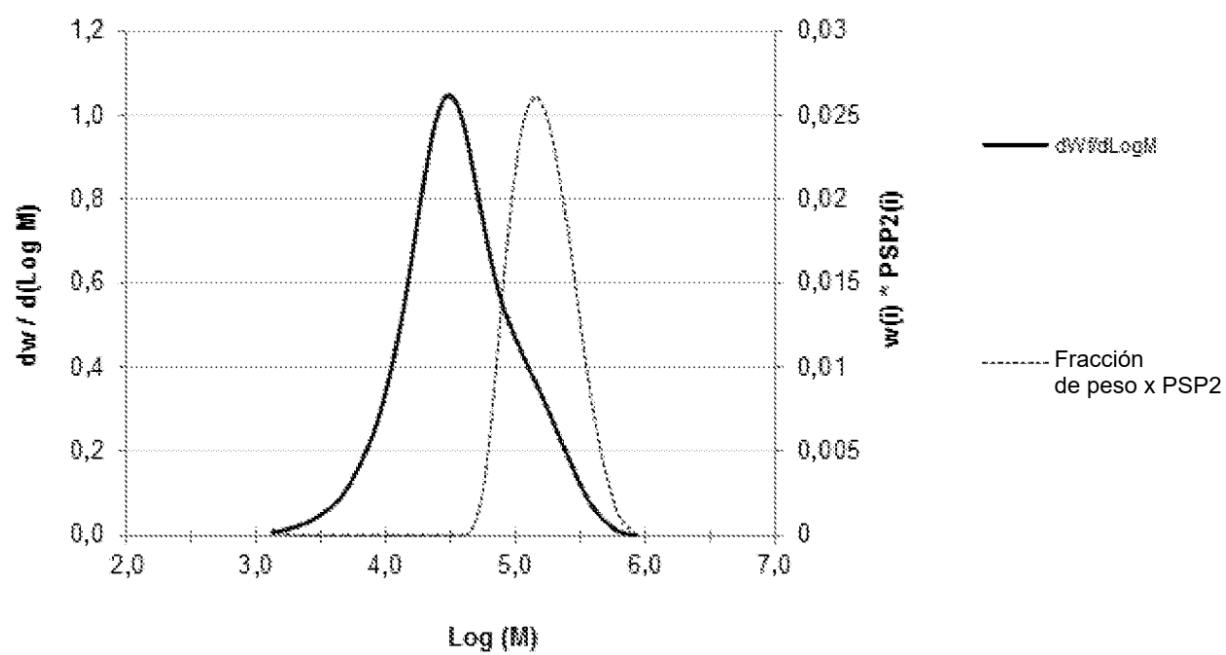


Figura 3

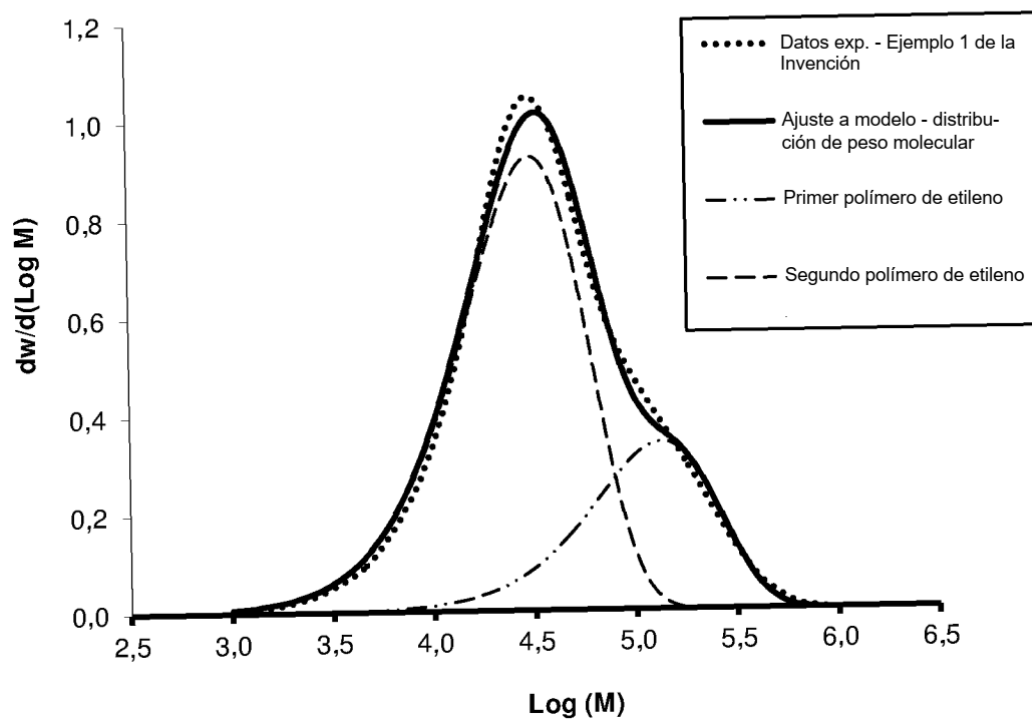


Figura 4

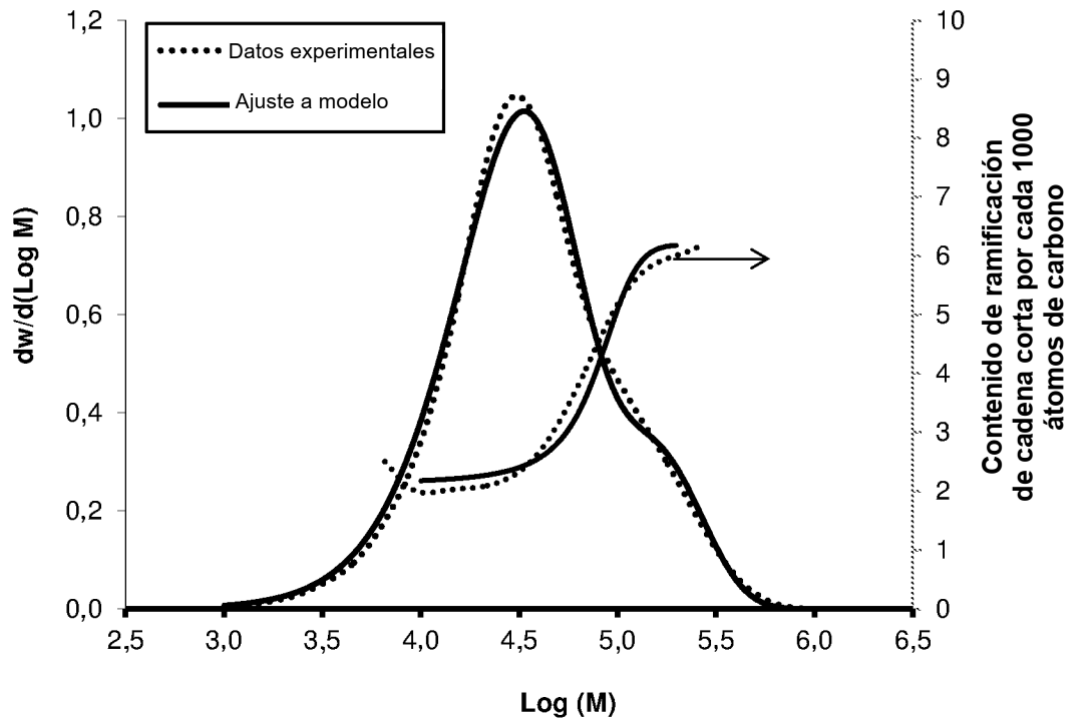


Figura 5

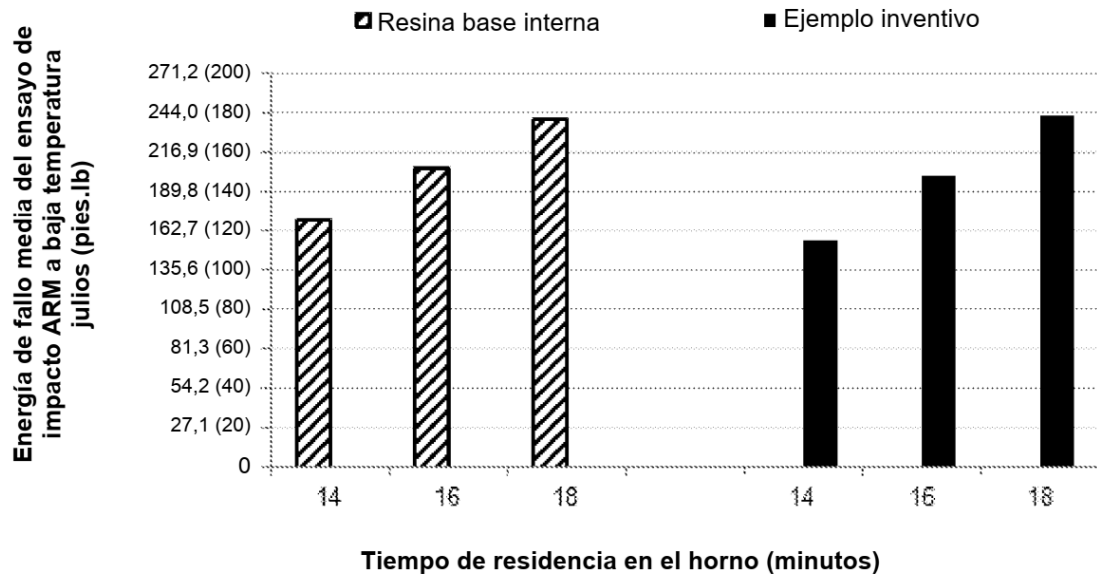


Figura 6

