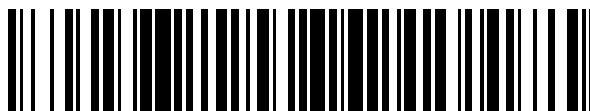


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 903**

51 Int. Cl.:

B29C 41/04 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2010 PCT/US2010/046367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2010 E 10752222 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2470340**

54 Título: **Artículos moldeados por moldeo rotacional, y método de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

28.08.2009 US 237891 P

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

24.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DAVIS, MARK;
KAPUR, MRIDULA;
MICHIE, WILLIAM;
SCHINDLER, PETER;
WIKER, NATHAN y
WILSON, DEBRA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 755 903 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

Artículos moldeados por moldeo rotacional, y método de fabricación de los mismos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica prioridad de la solicitud provisional de patente de EE. UU. n.º 61/237,891, presentada el 28 de agosto de 2009, titulada "ROTATIONAL MOLDED ARTICLES, AND METHOD OF MAKING THE SAME".

Campo de la invención

La presente invención se refiere a artículos obtenidos mediante moldeo rotacional, y método de fabricación de los mismos.

10 Antecedentes de la invención

El documento US 2005/0017409 se refiere a un proceso de rotomoldeo con tiempos de ciclo reducidos.

El documento US 2008/0045679 se refiere a polímeros fabricados con catalizadores metalocénicos, para uso en productos obtenidos mediante rotomoldeo y moldeo por inyección.

15 El uso de composiciones de polietileno, tales como polietilenos lineales de baja densidad y/o polietilenos de alta densidad, en la fabricación de artículos obtenidos mediante moldeo rotacional es generalmente conocido. Se puede emplear cualquier método convencional, tal como proceso en fase gaseosa, proceso en suspensión, proceso en solución o proceso a alta presión, para producir tales composiciones de polietileno.

20 En general, en el proceso de moldeo rotacional, los materiales poliméricos se colocan en un molde calentado. El molde calentado hace que los materiales poliméricos fundan y formen un charco en el fondo de la cavidad del molde. Después, el molde se hace rotar lentamente, usualmente alrededor de dos ejes perpendiculares, haciendo que los materiales poliméricos fundidos fluyan dentro del molde y se adhieran a sus paredes. Para mantener un espesor uniforme en toda la pieza, el molde continúa rotando durante la fase de enfriamiento.

25 Se han empleado diversas técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalizadores para producir tales composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones en moldeo rotacional. Sin embargo, las composiciones de polietileno actualmente disponibles no pueden proporcionar un equilibrio rigidez/dureza que se requiere para las aplicaciones de moldeo rotacional.

30 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de composiciones de polietileno adecuadas para moldeo rotacional, todavía existe una necesidad de una composición de polietileno que tenga una estrecha distribución de pesos moleculares, estrecha distribución de composición, y mejor resistencia al impacto, al mismo tiempo que mantenga propiedades de rigidez y procesabilidad. Además, existe una necesidad de un método para producir tales composiciones de polietileno que tengan una estrecha distribución de pesos moleculares, estrecha distribución de composición, y mejor resistencia al impacto, al mismo tiempo que mantengan propiedades de rigidez y procesabilidad.

Compendio de la invención

35 La presente invención proporciona artículos obtenidos mediante moldeo rotacional, y método de fabricación de los mismos. En el primer aspecto, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional que comprende: una composición de polietileno que comprende;

al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos;

40 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³ (medida de acuerdo con ASTM D-792-03, Método B, en isopropanol), una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) (medido de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica (medida de acuerdo con ASTM D-6248-98) de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (determinadas de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) o cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV));

50 en donde dicha composición de polietileno comprende el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio

por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para fabricar un artículo que comprende las etapas de:

5 polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa para proporcionar una composición de polietileno, la composición de polietileno comprende: al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos;

10 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³ (medida de acuerdo con ASTM D-792-03, Método B, en isopropanol), una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) (medido de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica (medida de acuerdo con ASTM D-6248-98) de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición; en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (determinadas de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) o cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV));

20 y formar dicha composición de polietileno en un artículo por medio de un proceso de moldeo rotacional.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,945 g/cm³.

25 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 1 a 10 g/10 minutos.

30 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno tiene menos de 2 picos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por incremento continuo de la temperatura de elución a o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga, que está por debajo de 30°C.

35 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno comprende menos de 11 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno está sustancialmente libre de ramificaciones de cadena larga.

40 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno comprende menos de 100 partes en peso de un catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno.

45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno tiene una proporción de índices de fluidez (I_2/I_2) en el intervalo de 12 a 23.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, salvo que la composición de polietileno tiene un índice de fluidez I_{21} en el intervalo de 7,5 a 400 g/10 minutos.

50 La presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional, y un proceso para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la composición de polietileno comprende el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona artículos obtenidos mediante moldeo rotacional, y método de fabricación de los mismos. En una realización, la presente invención proporciona un artículo obtenido mediante moldeo rotacional que comprende: una composición de polietileno que comprende;

5 al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos;

10 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³ (medida de acuerdo con ASTM D-792-03, Método B, en isopropanol), una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) (medido de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica (medida de acuerdo con ASTM D-6248-98) de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (determinadas de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) o cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV));

20 en donde dicha composición de polietileno comprende el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa.

El término (co)polimerización, como se emplea en esta memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej., uno o más comonómeros α -olefínicos. Por lo tanto, el término (co)polimerización se refiere a la polimerización de etileno, así como a la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, p. ej. uno o más comonómeros α -olefínicos.

25 La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 0,930 a 0,945 g/cm³; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,930, 0,931, 0,932, o 0,933 g/cm³ hasta un límite superior de 0,942, 0,943, 0,944, o 0,945 g/cm³. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,944 g/cm³; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,943 g/cm³; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,942 g/cm³.

35 La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional) en el intervalo de 1,70 a 3,5. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 1,70 a 3,5; por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,70, 2,00, o 2,20 hasta un límite superior de 3,00, 3,10, 3,20, 3,30, 3,40 o 3,50. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,40; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,30; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,20; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,10; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,00; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,00 a 3,30; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,00 a 3,20; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,00 a 3,10; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,00 a 3,00; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,20 a 3,20; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,20 a 3,10; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,20 a 3,00.

55 La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 0,5 a 20 g/10 minutos; por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 2, 5, o 10 g/10 minutos, hasta un límite superior de 5, 10, 14, 16, 18, o 20 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 18 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,7 a 18 g/10 minutos; o

alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,9 a 10 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 1,1 a 14 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 1,1 a 18 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,9 a 14 g/10 minutos.

La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 7,50 a 400 g/10 minutos. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 7,50 a 400 g/10 minutos; por ejemplo, el índice de fluidez (I_{21}) puede ser desde un límite inferior de 7,50, 10, 12, 15, 20, o 25 g/10 minutos, hasta un límite superior de 50, 100, 160, 200, 250, 300, 350, o 400 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 7,50 a 350 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 10 a 350 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 12 a 300 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 15 a 250 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 20 a 200 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 25 a 160 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 25 a 200 g/10 minutos; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_{21}) en el intervalo de 15 a 160 g/10 minutos.

La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 12 a 23. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 12 a 23 minutos; por ejemplo, la proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) puede ser desde un límite inferior de 12, 13, 14, o 15 hasta un límite superior de 20, 21, 22, o 23. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 12 a 22; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 12 a 21; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 13 a 22; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 13 a 21; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 14 a 21; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 14 a 20; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) en el intervalo de 15 a 20.

La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50 000 a 200 000 daltons. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 50 000 a 200 000; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser desde un límite inferior de 50 000, 55 000, 60 000, 65 000, o 70 000 daltons hasta un límite superior de 150 000, 160 000, 170 000, 180 000, o 200 000. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50 000 a 190 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50 000 a 180 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50 000 a 170 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 55 000 a 180 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 60 000 a 170 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 55 000 a 160 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50 000 a 150 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 55 000 a 180 000 daltons; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de 60 000 a 180 000 daltons.

La composición de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional) en el intervalo de menos de 2,5; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,4; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,3; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,2.

La composición de polietileno tiene una insaturación vinílica de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,05 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,04 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,03 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno.

La composición de polietileno comprende menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros α -olefínicos. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de menos de 15 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender menos

de 12 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender menos de 11 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender menos de 9 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender menos de 7 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender menos de 5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender menos de 4,5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender entre 0,8 a 4,5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos.

Típicamente, los comonómeros α -olefínicos no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros α -olefínicos pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros α -olefínicos ilustrativos 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 α -olefínicos se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o alternativamente, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de polietileno puede comprender de 85 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de 85 a 99,2 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender de 90 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender de 92 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender de 93 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender de 94 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender de 95 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender de 95,5 a 99,2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

La composición de polietileno de la presente invención está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, y preferiblemente, la composición de polietileno de la presente invención está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, como se emplea en esta memoria, se refiere a una composición de polietileno sustituida con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales, y más preferiblemente, menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales. Alternativamente, la composición de polietileno de la presente invención está libre de cualquier ramificación de cadena larga.

La composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de menos de o igual a 100 ppm; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 6 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 1,5 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 1 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 0,75 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno; o alternativamente, la composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 0,5 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno. La composición de polietileno puede comprender, además, menos de o igual a 0,25 partes en peso de residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno. Los residuos de hafnio remanentes del catalizador metalocénico a base de hafnio en la composición de polietileno inventiva puede medirse mediante fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra según estándares de referencia. En un método preferido, los gránulos de la resina polimérica se moldean por compresión a temperatura elevada en placas que tienen un espesor de aproximadamente 9,5 mm (3/8 de pulgada) para la medición con rayos X. A concentraciones muy bajas del metal, tales como por debajo de 0,1 ppm, la ICP-AES sería un método adecuado para determinar residuos metálicos

presentes en la composición de polietileno inventiva. En una realización, la composición de polietileno inventiva tiene sustancialmente contenido nulo de cromo, zirconio o titanio, es decir, estos metales no están presentes o solamente lo están en lo que el experto en la técnica consideraría cantidades traza, tales como, por ejemplo, menos de 0,001 ppm.

5 La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención puede tener menos de 2 picos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por incremento continuo de la temperatura de elución a o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga, que está por debajo de 30°C. Alternativamente, la composición de polietileno puede tener solamente 1 pico o menos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por incremento continuo de la temperatura de elución a o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga, que está por debajo de 10 30°C.

Alternativamente, la composición de polietileno puede tener solamente 1 pico en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por incremento continuo de la temperatura de elución a o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga, que está por debajo de 30°C. Además, los artefactos generados debido al ruido instrumental a cada lado de un pico no se consideran picos.

15 La composición de polietileno inventiva puede comprender, además, componentes adicionales tales como otros polímeros y/o aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, intensificadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizadores de UV, y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno inventiva puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno inventiva puede comprender de 20 aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos. En la presente memoria quedan incluidos y descritos todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos; alternativamente, la 25 composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, basándose en el peso de la 30 composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno inventiva puede comprender de 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, basándose en el peso de la composición de polietileno inventiva que incluye tales aditivos. Pueden usarse antioxidantes, tales como Irgafos™ 168 e Irganox™ 1010, para proteger la composición de polietileno inventiva contra la degradación térmica y/u oxidativa. Irganox™ 1010 es tetrakis (metileno (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinamato) disponible de Ciba Geigy Inc. Irgafos™ 35 168 es tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito disponible de Ciba Geigy Inc.

Se puede emplear cualquier reacción convencional de (co)polimerización de etileno para producir polietileno. Tales reacciones convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización 40 en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase líquida, y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa, reactores en bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos. La composición de polietileno inventiva se puede producir en un reactor de alta presión por medio de un sistema catalizador de coordinación. La composición de polietileno inventiva de acuerdo con la presente invención se produce por medio de un proceso de polimerización en fase gaseosa en un solo reactor en fase gaseosa. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, p. ej., un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, las 50 una o más corrientes de alimentación se combinan entre sí, y el gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej., una o más α -olefinas, se hace fluir o circular continuamente a través del reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej., una o más α -olefinas, se puede alimentar a través de una placa distribuidora para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continua.

55 Durante la producción, un sistema catalizador metalocénico a base de hafnio incluye un cocatalizador, como se describe más adelante en mayor detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros alfa-olefínicos, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases inertes y/o líquidos, p. ej., N₂, isopentano, y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, p. ej., estearilamina etoxilada o diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos, se alimentan continuamente en un reactor, p. ej., un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. El reactor puede estar en comunicación continua con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga, y/o 60 compresores de reciclado. La temperatura en el reactor está típicamente en el intervalo de 70 a 115°C, preferiblemente 75 a 110°C, más preferiblemente 75 a 100°C, y la presión está en el intervalo de 1,5 a 3,0 MPa (15 a 30 atm),

preferiblemente 1,7 a 2,6 MPa (17 a 26 atm). Una placa distribuidora en el fondo del lecho polimérico proporciona un flujo uniforme de las corrientes del monómero, comonómero, y de los gases inertes que fluyen en sentido ascendente. También se puede proporcionar un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente del comonómero gaseoso. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas, permitiendo, por lo tanto, que el polímero granular se separe de los gases que fluyen en sentido ascendente. Después, los gases sin reaccionar se enfrían para eliminar el calor de polimerización, se recomprimen y posteriormente se reciclan al fondo del reactor. Una vez que se eliminan los hidrocarburos residuales, y la resina se transporta bajo N₂ hasta un recipiente de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de reacciones catalizadas residuales con O₂ antes de que la composición de polietileno inventiva se exponga al oxígeno. Después, la composición de polietileno se puede transferir a un extrusor para ser peletizada. Tales técnicas de peletización son generalmente conocidas. Posteriormente, la composición de polietileno se puede tamizar en estado fundido. Tras el proceso de fundido en el extrusor, la composición fundida pasa por uno o más tamices activos, posicionados en serie de más de uno, donde cada tamiz activo tiene un tamaño de retención micrónico de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 400 μm (2 a 4 x 10⁵ m), y preferiblemente aproximadamente 2 μm a aproximadamente 300 μm (2 a 3 x 10⁵ m), y lo más preferiblemente aproximadamente 2 μm a aproximadamente 70 μm (2 a 7 x 10⁶ m), a un flujo de masa de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 kg/s/m² (aproximadamente 5 a aproximadamente 100 lb/h/pulgada²). Tal tamizado posterior en estado fundido se describe en la patente de EE. UU. n.º 6,485,662.

En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación continua con una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y partículas de la composición catalizadora fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos modificadores y polimerizables en la forma de alimentación de aporte y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de aporte incluye el monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α-olefínicos y puede incluir, además, agentes de condensación, como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 4,543,399, patente de EE. UU. n.º 5,405,922, y patente de EE. UU. n.º 5,462,999.

El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas individualmente en movimiento, preferiblemente partículas de polietileno, creadas por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área transversal. Por lo tanto, es dependiente de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad del gas superficial es al menos el doble de la velocidad del flujo mínimo. Generalmente, la velocidad del gas superficial no excede de 1,5 m/s y usualmente no más de 23 cm/s (0,76 pies/s) es suficiente.

En general, la proporción altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. Por supuesto, el intervalo puede variar entre proporciones más grandes y más pequeñas, y depende de la capacidad de producción deseada. El área transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interior más grande que la zona de reacción y puede tener una forma cónica. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de velocidad reduce la velocidad del gas debido al aumento del área transversal. Esta reducción en la velocidad del gas deja caer las partículas arrastradas dentro del lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que egresa de la parte superior del reactor es la corriente de gas de reciclado.

La corriente de reciclado se comprime en un compresor y después se hace pasar por una zona de intercambio de calor donde el calor se elimina antes de que la corriente retorne al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para disminuir por etapas la temperatura de la corriente del gas de ciclo. También es posible situar el compresor corriente abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriarse, la corriente de reciclado se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente de reciclado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa distribuidora de gas. Preferiblemente se instala un deflector de gas en la entrada al reactor para impedir que las partículas poliméricas contenidas sedimenten y se aglomeren en una masa sólida e impedir la acumulación de líquido en el fondo del reactor para facilitar transiciones sencillas entre los procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y los que no lo contienen, y viceversa. Tales deflectores se describen en la patente de EE. UU. n.º 4,933,149 y patente de EE. UU. n.º 6,627,713.

Preferiblemente, el sistema catalizador a base de hafnio usado en el lecho fluidizado se almacena para el servicio en un receptáculo bajo un manto de un gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema

5 catalizador a base de hafnio se puede añadir al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y mediante cualquier medio adecuado, y preferiblemente se añade al sistema de reacción directamente en el lecho fluidizado o corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más alejado corriente abajo con respecto al flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador se alimenta en el lecho o en la línea de reciclado desde un dispensador. El sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferiblemente, el sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con las partículas poliméricas. Al inyectar el sistema catalizador a base de hafnio en un punto por encima de la placa de distribución se facilita el funcionamiento de un reactor de polimerización de lecho fluidizado.

10 Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de diversas maneras que incluyen, pero sin limitarse a, inyección directa a través una tobera en el lecho o línea de gas de ciclo. Los monómeros también se pueden rociar sobre la parte superior del lecho a través de una tobera ubicada por encima del lecho, que puede ayudar a la eliminación de algo del arrastre de finos por parte de la corriente de gas de ciclo.

15 El fluido de aporte se puede alimentar al lecho a través de una línea separada con respecto al reactor. La composición de la corriente de aporte se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado, y la composición de la corriente de aporte se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción.

20 El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclado para mantener las proporciones de los componentes de la corriente de alimentación. Tal equipo está comercialmente disponible de una amplia variedad de fuentes. El analizador de gases está típicamente posicionado para recibir el gas de un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

25 La velocidad de producción de la composición de polietileno inventiva se puede controlar convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición catalizadora, la inyección del activador, o ambas. Dado que cualquier cambio de la velocidad de inyección de la composición catalizadora cambiará la velocidad de reacción y, por lo tanto, la velocidad a la cual se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que ingresa en el reactor se ajusta para adaptarse a cualquier cambio en la velocidad de la generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Por supuesto, la instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de refrigeración de la corriente de reciclado es útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho, de manera de permitir que el operador o un sistema de control automático convencional efectúen un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de reciclado.

30 Bajo un conjunto dado de condiciones de funcionamiento, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante al retirar una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico particulado. Dado que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la velocidad de la formación del producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la velocidad de formación de la composición de polietileno a una velocidad de fluido constante si no hay presente líquido vaporizable, o si lo hay en cantidades insignificantes, en el fluido de entrada.

35 Al descargar un producto polimérico particulado del reactor, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Existen numerosas maneras conocidas en la técnica para llevar a cabo esta separación. Los sistemas de descarga del producto que se pueden emplear alternativamente se describen y reivindican en la patente de EE. UU. n.º 4,621,952. Tal sistema emplea típicamente al menos un par (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y tienen la fase gaseosa separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación hasta un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

40 En la realización del reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado en la presente memoria, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado varía de 70°C, o 75°C, u 80°C a 90°C, o 95°C, o 100°C, o 110°C, o 115°C, en donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se hace funcionar a la temperatura más alta factible, considerando la temperatura de sinterización de la composición de polietileno deseada dentro del reactor y la obstrucción por suciedad que se pueda producir en el reactor o en la(s) línea(s) de reciclado.

45 El proceso de la presente invención es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de otra(s) α -olefinas(s).

50 Para mantener una productividad adecuada del catalizador en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial de o mayor que 1100 kPa (160 psia) o 1300 kPa (190 psia), o 1380 kPa (200 psia), o 1450 kPa (210 psia), o 1515 kPa (220 psia).

El comonomero, p. ej., uno o más comonomeros α -olefínicos, si está presente en el reactor de polimerización, está presente en cualquier nivel que logre la incorporación porcentual en peso deseada del comonomero en el polietileno terminado. Esto se expresa como una proporción molar de comonomero a etileno como se describe en la presente memoria, que es la proporción de la concentración de gas de moles de comonomero en el gas de ciclo a la concentración de gas de moles de etileno en el gas de ciclo. En una realización de producción de la composición de polietileno, el comonomero está presente con etileno en el gas de ciclo en un intervalo de proporciones molares de 0 a 0,1 (comonomero: etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0 a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

También se puede añadir hidrógeno gaseoso a los reactores de polimerización para controlar las propiedades finales (p. ej., I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno inventiva. En una realización, la proporción de hidrógeno a monómero de etileno total (ppm H_2 / % molar C_2) en la corriente de gas circulante está en un intervalo de 0 a 60:1; en otra realización, de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50); en otra realización, de 0 a 35:1 (35); en otra realización, de 0 a 25:1 (25); en otra realización, de 7:1 (7) a 22:1 (22).

Se proporciona un proceso para producir una composición de polietileno que comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) de esta manera producir la composición de polietileno, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 2 a 1000 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, y una insaturación vinílica de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición.

Se proporciona un proceso para producir una composición de polietileno que comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) de esta manera producir la composición de polietileno, en donde la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,950 a 0,954 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,9 a 3,5, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 34 a 46 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,2, y una insaturación vinílica de menos de 0,01 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición.

El proceso para producir una composición de polietileno de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) de esta manera producir la composición de polietileno, en donde la composición de polietileno inventiva tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, una insaturación vinílica de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición.

El sistema catalizador a base de hafnio, como se emplea en esta memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros α -olefínicos para producir polietileno. Además, el sistema catalizador a base de hafnio comprende un componente hafnoceno. El componente hafnoceno puede comprender complejos de hafnio del tipo mono, bis, o tri-ciclopentadienilo. En una realización, el ligando del tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (p. ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente hafnoceno es un bis-ciclopentadienil hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil hafnocenos no sustituidos con y sin puente, y bis-indenil hafnocenos no sustituidos con y sin puente. El término "no sustituido", como se emplea en esta memoria, significa que hay solamente grupos hidruro unidos a los anillos y ningún otro grupo. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



en donde n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo unida al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C_1 a C_{10} y alquienilos C_2 a C_{12} ; y en donde cuando n es 2, cada Cp puede estar unido a otro a través de un grupo A formador de puente seleccionado del grupo que consiste en alquienos C_1 a C_5 , oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquienos C_1 a C_5 incluye grupos puente etileno ($-CH_2CH_2-$); un ejemplo de un grupo alquilamina formador de puente incluye metilamida ($-(CH_3)_N-$); un ejemplo de un grupo silil-hidrocarburo formador de puente incluye dimetilsililo ($-(CH_3)_2Si-$); un ejemplo de un grupo siloxil-

hidrocarburo formador de puente incluye $(-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-)$. En una realización particular, el componente hafnoceno se representa mediante la fórmula (1), en donde n es 2 y p es 1 o 2.

Como se emplea en esta memoria, el término "sustituido" significa que el grupo al que se hace referencia posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados de tales grupos como radicales halógeno tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10} , grupos alquenilo C_2 a C_{10} , y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil y dialquiltcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el componente hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula:



en donde cada Cp es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está unido al hafnio; cada R se selecciona independientemente de hidruros y alquilos C_1 a C_{10} , lo más preferiblemente hidruros y alquilos C_1 a C_5 ; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C_1 a C_{10} y alquilenos C_2 a C_{12} , y más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en haluros, alquilenos C_2 a C_6 y alquilos C_1 a C_6 , y lo más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_5 y alquilenos C_2 a C_6 . En una realización más preferida, el hafnoceno se representa mediante la fórmula (2) anterior, en donde al menos un grupo R es un alquilo como se definió anteriormente, preferiblemente un alquilo C_1 a C_5 , y los otros son hidruros. En una realización más preferida, cada Cp está sustituido independientemente con uno dos tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, e isómeros de los mismos.

En una realización, el sistema catalizador a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno puede comprender, además, un material de soporte. El material del soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para soportar composiciones catalizadoras; por ejemplo un óxido inorgánico; o alternativamente, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanio, zirconio, y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede ser químicamente/físicamente modificado tal como mediante procesos de fluoración, calcinación u otros procesos conocidos en la técnica. En una realización el material del soporte es un material de sílice que tiene un tamaño de partícula promedio determinado mediante análisis de Malvern de 1 a 60 mm; o alternativamente, 10 a 40 mm.

El sistema catalizador a base de hafnoceno puede comprender, además, un activador. Cualquier activador adecuado conocido por activar componentes catalizadores hacia la polimerización de olefinas puede ser adecuado. En una realización, el activador es un alumoxano; alternativamente metalumoxano tal como lo descrito por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano puede estar preferiblemente cosoportado en el material de soporte en una proporción molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, lo más preferiblemente 90:1 a 140:1.

Tales sistemas catalizadores a base de hafnio se describen en mayor detalle en la patente de EE. UU. n.º 6,242,545 y en la patente de EE. UU. n.º 7,078,467, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

En la aplicación, la composición de polietileno se puede usar para fabricar artículos con forma. Tales artículos pueden incluir, pero no se limitan a, artículos obtenidos mediante moldeo rotacional tales como tanques de combustible, muebles, carros de volcado, contenedores industriales, tanques de almacenamiento, retretes portátiles, cuartos de baño modulares, cabinas telefónicas, cascos de embarcaciones, cubos de basura, lámparas incandescentes, cubos de hielo, electrodomésticos, juguetes, y similares. Se pueden emplear diferentes métodos para fabricar tales artículos. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, pero no se limitan a, proceso de moldeo rotacional. Tales técnicas son generalmente muy conocidas.

En el proceso de moldeo rotacional, el producto se forma a partir de la composición de polietileno descrita anteriormente dentro de un molde o cavidad cerrados mientras el molde rota biaxialmente en una cámara de calentamiento. Para obtener esta rotación del molde en dos planos perpendiculares entre sí, el husillo gira alrededor de un eje primario, mientras que los moldes se hacen rotar alrededor de un eje secundario.

El moldeo rotacional es el más adecuado para productos grandes y huecos que requieren resistencia sin tensiones, curvas complicadas, un buen acabado, una variedad de colores, y espesor uniforme de pared. Hay esencialmente cuatro etapas básicas en el moldeo rotacional: carga, moldeo o curado, enfriamiento, y descarga.

En la etapa de carga, la composición de polietileno se carga en un molde hueco. Después, las mitades del molde se cierran con abrazaderas y se introducen en un horno, donde el molde cargado gira biaxialmente. Las velocidades de rotación deben ser infinitamente variables en la estación de calentamiento, hasta 40 rpm en los ejes secundarios y 12 rpm en los ejes principales. Se usa generalmente una proporción de rotación 4:1 para objetos de forma simétrica, pero es necesaria una amplia variedad de proporciones para moldear configuraciones inusuales.

En el horno, el calor penetra en el molde, haciendo que la composición de polietileno, preferiblemente en forma de

polvo, se vuelva adherente y pegajosa a la superficie del molde. En la mayoría de las unidades, el calentamiento se realiza por aire (como en un horno de aire caliente a gas) o mediante un líquido de alto calor específico, tal como sal fundida; donde se usan moldes con cubierta interna, el calentamiento se efectúa con un medio líquido caliente, tal como aceite.

5 Dado que los moldes continúan rotando mientras continúa el calentamiento, la composición de polietileno queda gradualmente distribuida de manera uniforme en las paredes del molde por medio de la fuerza gravitatoria (la fuerza centrífuga no es un factor). A medida que continúa el ciclo, la composición de polietileno funde completamente, formando una capa homogénea de composición de polietileno fundida.

10 Cuando las piezas han sido formadas, los moldes se trasladan a una cámara de enfriamiento donde el enfriamiento se logra mediante un rocío de agua fría y/o un líquido frío circulando dentro del molde. El molde continúa rotando durante el ciclo de enfriamiento para garantizar que la pieza no se hunda desde la superficie del molde, causando distorsión.

Finalmente, se abren los moldes y se retiran las piezas. Esto se puede realizar a mano o usando aire forzado o medios mecánicos para expulsar la pieza.

15 Los tiempos de ciclo varían típicamente de 7 a 15 minutos, pero pueden ser de tan solo 5 minutos o de hasta 30 minutos para las piezas muy grandes. El espesor de pared de las piezas afecta el tiempo de ciclo, pero no en una proporción directa. Normalmente, los tiempos de ciclo aumentan en 30 segundos por cada 635 μm (25 milésimas de pulgada) de espesor añadido hasta 0,64 cm (1/4 de pulgada). Más allá de 0,64 cm (1/4 de pulgada) el efecto de aislamiento de calor de las paredes aumenta el tiempo de ciclo de manera desproporcionada para cualquier otro aumento en el espesor, y por lo general los tiempos de ciclo tienen que determinarse experimentalmente.

20 El proceso para fabricar un artículo de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa para proporcionar una composición de polietileno, la composición de polietileno comprende (a) al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm^3 una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición; en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales; y formar dicha composición de polietileno en un artículo por medio de un proceso de moldeo rotacional.

35 Los artículos obtenidos mediante moldeo rotacional de acuerdo con la presente invención pueden tener una energía a fuerza máxima normalizada al espesor, medida a -20°C , mayor que 10 J/mm; por ejemplo, mayor que 15 J/mm; o alternativamente mayor que 17 J/mm; o alternativamente mayor que 20 J/mm, medida mediante el método de ensayo de impacto instrumentado ISO 6603-2. Los artículos obtenidos mediante moldeo rotacional de acuerdo con la presente invención pueden tener una energía dúctil al 90 por ciento mayor que 15 por ciento; por ejemplo, mayor que 17 por ciento; o alternativamente mayor que 20 por ciento medida mediante ISO 6603-2.

Ejemplos

40 Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención muestran que la composición de polietileno inventiva tiene una estrecha distribución de pesos moleculares, estrecha distribución de composición, y mejor resistencia al impacto a temperatura baja y ambiente, al mismo tiempo que mantiene las propiedades de rigidez y procesabilidad.

Ejemplos de la invención

45 Preparación del componente catalizador

50 El componente hafnoceno se puede preparar mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede añadir HfCl_4 (1,00 equiv.) a éter a -30°C a -50°C y agitar para obtener una suspensión de color blanco. Después, la suspensión se puede volver a enfriar a -30°C a -50°C y posteriormente añadir en porciones propilciclopentadienuro de litio (2,00 equiv.). La reacción se tornará de color marrón claro y se espesará con sólido suspendido al añadir el propilciclopentadienuro de litio. Después, la reacción se puede dejar calentar lentamente hasta la temperatura ambiente y agitar durante 10 a 20 horas. La mezcla de color marrón obtenida se puede filtrar para dar un sólido marrón y una solución amarilla pajiza. El sólido se puede lavar con éter como se conoce en la técnica, y las soluciones etéreas combinadas se concentran al vacío para dar una suspensión fría de color blanco. Después, el producto sólido blancuzco se aísla mediante filtración y se seca al vacío, con rendimientos de 70 a 95%.

55

Preparación de la composición catalizadora

Las composiciones catalizadoras deben fabricarse en una proporción molar Al/Hf de aproximadamente 80:1 a 130:1 y la carga de hafnio sobre el catalizador terminado debe ser de 0,6 a 0,8% en peso de Hf usando el procedimiento general siguiente. Se debe añadir metilaluminoxano (MAO) en tolueno a un recipiente limpio, seco y agitado de 50 a 80 rpm y a una temperatura en el intervalo de 16 a 38°C (60 a 100°F). Mientras se agita, se puede agregar más tolueno. El hafnoceno se puede disolver en una cantidad de tolueno y colocarse en el recipiente con el MAO. La mezcla metaloceno/MAO se puede agitar desde 30 min hasta 2 horas. A continuación, se puede añadir una cantidad adecuada de sílice (tamaño de partícula promedio de 22 a 28 μm , deshidratada a 600°C) y agitar durante otra hora o más. Después, el líquido se puede decantar y la composición catalizadora se puede secar a temperatura elevada bajo un flujo de nitrógeno mientras se agita.

Proceso de polimerización

El copolímero etileno/1-hexeno se produjo de acuerdo con el procedimiento general siguiente. La composición catalizadora comprendía un dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil) hafnio soportado en sílice con metalumoxano, la proporción de Al/Hf siendo de aproximadamente 80:1 a 130:1. La composición catalizadora se inyectó seca en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de diámetro DI de 2,1-2,7 m (7-9 pies) que funcionaba a una presión total de aproximadamente 1,5-2,1 MPa (220-300 psig). El peso del lecho del reactor era aproximadamente 15 875,7-22 679,6 kg (35 000-50 000 libras). Se hizo pasar gas fluidizante a través del lecho a una velocidad de aproximadamente 45,7-76,2 cm (1,5 a 2,5 pies) por segundo. El gas de fluidización que salía del lecho ingresó en una zona de desprendimiento de la resina situada en la porción superior del reactor. El gas de fluidización después ingresó en un bucle de reciclado y pasó a través de un compresor de gas de ciclo y un intercambiador de calor enfriado con agua. La temperatura del agua del lado de la envoltura se ajustó para mantener la temperatura de reacción al valor especificado. El etileno, hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno se alimentaron al bucle de gas de ciclo inmediatamente corriente arriba del compresor en cantidades suficientes para mantener las concentraciones de gas deseadas. Las concentraciones de gas se midieron mediante un analizador de fracción de vapor en línea. El producto (las partículas de polietileno de la invención) se retiró del reactor en modo discontinuo a un recipiente de purga antes de transferirse a un recipiente de producto. El catalizador residual y el activador en la resina se desactivaron en el tambor del producto con una purga de nitrógeno húmedo. El catalizador se alimentó al lecho del reactor a través de un tubo de inyección de acero inoxidable a una velocidad suficiente para mantener la velocidad de producción de polímero deseada. Las condiciones de polimerización se informan en la Tabla I. Las Tablas II-IV compendian las propiedades de la composición de polietileno mencionada anteriormente, así como el artículo de la invención obtenido mediante moldeo rotacional.

Ejemplos comparativos

La muestra comparativa 1 es un copolímero etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,939 g/cm³ de acuerdo con ASTM-D 792 y un índice de fluidez I₂ de aproximadamente 3,76 de acuerdo con ASTM-D 1238, que está comercialmente disponible con el nombre comercial DOWLEX™ NG 2432 UE de The Dow Chemical Company. Las Tablas II-IV compendian las propiedades de la composición de polietileno mencionada anteriormente, así como el artículo comparativo obtenido mediante moldeo rotacional.

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

La densidad (g/cm³) se midió de acuerdo con ASTM-D 792-03, Método B, en isopropanol. Las probetas se midieron dentro de 1 hora del moldeo después de acondicionarse en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Las probetas se sometieron a moldeo por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A con un período de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min según el Procedimiento C. La probeta se enfrió hasta 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta quedar "fría al tacto".

El índice de fluidez (I₂) se midió a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03.

El índice de fluidez (I₂₁) se midió a 190°C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03.

El peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) se determinaron de acuerdo con métodos conocidos en la técnica usando GPC de detector triple, como se describe más adelante en la presente memoria.

Las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de etileno se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

De acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (GPC) convencional, los datos del peso molecular convencional y de la distribución de pesos moleculares se obtuvieron a partir de un sistema de cromatografía de permeación en gel

a alta temperatura compuesto de un modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de la columna y el carrusel se hicieron funcionar a 140°C. Se usaron tres columnas Mixed-B de 10 µm de Polymer Laboratories con un solvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon en una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mL de solvente. El solvente usado para preparar las muestras contenía 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado fue 100 microlitros y el caudal fue 1,0 mL/min. La calibración del conjunto de la columna de GPC se realizó con veintidós estándares de poliestireno con distribución estrecha de pesos moleculares adquiridos de Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos de los estándares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0 (T. Williams e I. M. Ward, *Polymer Letters*, Vol. 6, págs. 621-624 (1968)). Se determinó un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica del peso molecular como función del volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron usando el programa TriSEC versión 3.0 de Viscotek. La precisión del peso molecular promedio en peso $M_{w,2S}$ fue excelente a < 2,6%.

La distribución monomodal se caracterizó de acuerdo con la fracción en peso del pico de temperatura más alto en los datos de fraccionamiento por elución con gradiente de temperatura (típicamente abreviado como "TREF") como se describe, por ejemplo, en Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982), en la patente U.S. 4,798,081 (Hazlitt et al.), o en la patente U.S. 5 089 321 (Chum et al.), cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia. En el análisis de fraccionamiento analítico por elución con gradiente de temperatura (como se describe en la patente U.S. 4,798,081 y abreviado en la presente memoria como "ATREF"), la composición para analizar se disuelve en un solvente caliente adecuado (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno), y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo, trama de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura. La columna estaba equipada con un detector infrarrojo y un detector viscosimétrico diferencial (DV). Se generó un cromatograma ATREF-DV eluyendo la muestra del polímero cristalizado de la columna al aumentar lentamente la temperatura del solvente (1,2,4-triclorobenceno) eluido. El método ATREF-DV se describe en mayor detalle en la patente WO 99/14271.

La ramificación de cadena larga se determinó de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, tales como cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV).

El análisis de fraccionamiento analítico por elución con gradiente de temperatura (ATREF) se realizó de acuerdo con el método descrito en la patente de EE. UU. n.º 4,798,081 y Wilde, L.; Rile, T.R.; Knobeloch, D. C; Peat, L.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, *J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982). La composición para analizar se disolvió en triclorobenceno y se dejó cristalizar en una columna que contenía un soporte inerte (trama de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna estaba equipada con un detector infrarrojo. Se generó un cromatograma ATREF eluyendo la muestra del polímero cristalizado de la columna al aumentar lentamente la temperatura del solvente (triclorobenceno) eluido desde 20 hasta 120°C a una velocidad de 1,5°C/min.

El contenido del comonomero se midió mediante RMN C13, como se discute en *Randall, Rev. Macromol. Chem. Chys.*, C29 (2&3), págs. 285-297, y en la patente U.S. 5,292,845. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que tenía 0,025 M de acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Los datos se recolectaron con un espectrómetro de RMN JEOL Eclipse de 400 MHz correspondiente a una frecuencia de resonancia de 13C de 100,6 MHz. Se seleccionaron parámetros de adquisición para asegurar la adquisición cuantitativa de los datos de 13C en presencia del agente de relajación. Los datos se obtuvieron usando desacoplamiento protónico, 4000 transientes por archivo de datos, un retardo de relajación de 4,7 segundos y un tiempo de adquisición de 1,3 segundos, un ancho espectral de 24 200 Hz y un tamaño de archivo de 64 K puntos de datos, con el cabezal de la sonda calentado a 130°C. Los espectros se refirieron al pico del metileno a 30 ppm. Los resultados se calcularon de acuerdo con el método ASTM D5017-91.

La temperatura de fusión y la temperatura de cristalización se midieron por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Todos los resultados aquí informados se generaron por medio de un DSC modelo Q1000 de TA Instruments equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. En todo momento se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se presionó para formar una capa fina usando una prensa a 175°C y una presión máxima de 1500 psi (10,3 MPa) durante aproximadamente 15 segundos, después se enfrió con aire hasta temperatura ambiente a la presión atmosférica. Después, aproximadamente 3 a 10 mg de material se cortó en un disco de 6 mm de diámetro usando una perforadora de papel, se pesó al 0,001 mg más cercano, se colocó en una cápsula ligera de aluminio (aprox. 50 mg) y después se cerró por engarce. El comportamiento térmico de la muestra se investigó con el perfil de temperatura siguiente: La muestra se calentó rápidamente hasta 180°C y se mantuvo isotérmica durante 3 minutos para eliminar la historia térmica anterior.

ES 2 755 903 T3

Después, la muestra se enfrió hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -40°C durante 3 minutos.

Posteriormente, la muestra se calentó hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registró la curva de enfriamiento y la curva del segundo calentamiento.

5 Las insaturaciones vinílicas se midieron de acuerdo con ASTM D-6248-98.

Las insaturaciones trans se midieron de acuerdo con ASTM D-6248-98.

Los grupos metilo se determinaron de acuerdo con ASTM D-2238-92.

10 Se usó el Rotomolder Datome modelo RB 1200, descrito más adelante en mayor detalle, para producir muestras para las pruebas de deformación, clasificación de burbujas y ensayos de impacto instrumentado con dardos. Datos técnicos para el Rotomolder Datome modelo RB 1200

Modelo de tipo concha con sistema de calentamiento por infrarrojo.

Sistema interno de enfriamiento por aire (unidad de ventilador que usa el aire circundante.)

Rotación biaxial, control de proceso SPS de Siemens.

Programa Rotolog para medición de la temperatura en molde.

15 2 moldes cúbicos de aproximadamente 250 x 250 x 250 mm.

20 La deformación se determinó de acuerdo con el proceso siguiente. Se moldearon 2 cubos con las dimensiones 250 x 250 mm x 250 (altura x ancho x longitud) usando 1,3 kg de polvo de resina. La temperatura en el molde se mide con el sensor de temperatura y la unidad de control integrados Rotolog. El polvo de resina se introduce en los 2 moldes fríos (temperatura ambiente). Después, los moldes se colocan en la concha de rotomoldeo. En el arranque de la máquina, los moldes se calientan por medio de los calentadores de IR. Los controles de la unidad de control Rotolog miden la temperatura dentro del molde. Los tiempos de moldeo se indican en la tabla IV. Este es el tiempo en el que molde se calienta mediante IR. Después del tiempo de moldeo, hay un tiempo de espera de 2 minutos (calentador apagado), seguido de un enfriamiento por aire forzado de 20 minutos (la temperatura del aire es la temperatura ambiente), usando un ventilador interno. Después, los artículos moldeados se retiran de los moldes. Las muestras moldeadas se dejan cristalizar durante al menos 48 horas, antes de medir la deformación.

25 Para la medición de la deformación, se corta un solo panel lateral del cubo con una sierra de cinta. Por razones de consistencia, siempre se corta el mismo panel lateral de los cubos. El panel cortado se coloca sobre una superficie plana y se mide la distorsión de los bordes desde la horizontal con un nivel de agua o un indicador de nivel de agua, medida en la diagonal entre 2 esquinas. La deformación puede ser convexa o cóncava, como se indica en la tabla IV.

30 La clasificación de burbuja se determinó de acuerdo con el procedimiento siguiente. Los cubos rotomoldeados se inspeccionan visualmente para detectar burbujas. Se realiza una clasificación cualitativa de 1 (pocas), 2 (más), o 3 (mayoría) basándose en el número de burbujas presentes.

Los ensayos de impacto instrumentado se realizaron en los artículos rotomoldeados de acuerdo con ISO 6603/2.

35 La presente invención puede realizarse en otras formas sin apartarse de los atributos esenciales de la misma, y, por consiguiente, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas en lugar de la especificación anterior, como indicadoras del alcance de la invención.

ES 2 755 903 T3

Tabla I

Medición	Unidades	Inventiva 1
Temperatura del reactor	°C	77,0
% de isopentano	% molar	5,0
Presión parcial de etileno	MPa (psia)	1,6 (234)
Proporción molar C6/C2	sin unidades	0,0065
Concentración de vapor de hidrógeno	ppm	309
H2/C2	H2 ppm/C2 % molar	3,51

Tabla II

Medición	Unidades	Inventiva 1	Comparativa 1
Densidad	g/m ³	0,9408	0,9392
I ₂	g/10 min	5,81	3,76
I ₅	g/10 min	14,78	
I ₁₀	g/10 min	33,62	2538
I ₂₁	g/10 min	102	
I ₁₀ /I ₂	-	5,79	6,75
I ₂₁ /I ₂	-	17,6	
ESCR 10%/F50	h	283	94
HSCR 100%F50	h	1360	>1100
GPC convencional			—
Mn	g/mol	27500	—
Mw	g/mol	72700	—
Mz	g/mol	142200	—
Mw/Mn	sin unidades	2,64	—
Mz/Mw	sin unidades	1,96	—
metilos	por 1000	2,04	—
	C		
trans	por 1000	0,067	—
	C		
vinilos	por 1000	0,023	—
	C		

Tabla III

Medición	Unidades	Inventiva 1	Comparativa 1
T (cristalización) de DSC	°C	114,3	—
T (masa fundida) de DSC	°C	126,3	—
Calor de fusión (DSC)	J/g	185,3	—

ES 2 755 903 T3

Tabla IV

Medición	Unidades	Inventiva 1				Comparativa 1			
Tiempo de moldeo	Min	10	11	13	15	10	11	13	15
Temp. máx. / Rotolog	°C	160	173	202	227	162	173	201	229
Ensayos de impacto instrumentado (ISO 6603/2)									
23°C									
Espesor prom. de la muestra	mm	4,57	4,64	4,44	4,32	4,39	4,33	4,2	4,31
Fuerza máxima	N/mm	1236	1209	1226	1276	1127	1113	1188	1232
E. a fuerza máx. / espesor	J/mm	10,76	10,45	10,74	11,01	8,91	13,59	13,58	16,28
E. total / espesor	J/mm	17,3	17,52	20,22	20,49	13,59	13,58	16,28	19,33
E. dúctil al 90%	%	22,8	24,8	26,2	28,2	18,6	18,2	22,3	26,3
Tipo de falla	YD	5	5	5	5	1	2	5	5
	YS	—	—	—	—	4	3	—	—
	YU	—	—	—	—	—	—	—	—
	NY	—	—	—	—	—	—	—	—
-20°C									
Espesor prom. de la muestra	mm	4,19	4,07	4,02	3,97	4,09	4,08	4,02	4,02
Fuerza máxima	N/mm	1690	1733	1879	502	1486	1474	1507	455
E. a fuerza máx. / espesor	J/mm	12,97	13,77	15,84	1,55	8,90	8,27	8,81	1,41
E. total / espesor	J/mm	21,48	23,41	27,98	1,71	12,72	11,43	12,39	1,97
E. dúctil al 90%	%	21,0	24,5	26,8	2,1	7,8	5,7	9,4	1,7
Tipo de falla	YD	3	5	5	—	—	—	—	—
	YS	2	—	—	—	—	—	1	—
	YU	—	—	—	—	4	5	2	—
	NY	—	—	—	5	1	—	2	5
Deformación medida en el lado izquierdo del molde de placa	mm			-2mm convexa		2mm Cóncav ^a	2mm Cóncav ^a	2mm CC/CV	3mm Convex ^a
Clasificación de burbujas									
1 (pocas) 2 (más) 3(mayoría)		2-3	2	ninguna	ninguna	3	3	2	ninguna

REIVINDICACIONES

1. Un artículo obtenido mediante moldeo rotacional que comprende:
una composición de polietileno que comprende;
al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
5 menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos;
en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³ (medida de acuerdo con ASTM D-792-03, Método B, en isopropanol), una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) (medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica (medida de acuerdo con ASTM D-6248-98) de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (determinadas de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) o cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV));
10 en donde dicha composición de polietileno comprende el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa.
2. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,945 g/cm³.
3. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene un índice de fluidez (I_2) (medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 1 a 10 g/10 minutos.
4. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene menos de 2 picos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada mediante el método de fraccionamiento por incremento continuo de la temperatura de elución a o por encima de 30°C, en donde se excluye el pico de purga, que está por debajo de 30°C.
5. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno comprende menos de 11 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos.
6. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno comprende menos de 100 partes en peso de un catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de la composición de polietileno.
7. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene una proporción de índices de fluidez (I_{21}/I_2) (medida de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 12 a 23.
8. El artículo obtenido mediante moldeo rotacional según la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno tiene un índice de fluidez (I_{21}) (medido a 190°C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 7,5 a 400 g/10 minutos.
9. Un proceso para fabricar un artículo que comprende las etapas de:
45 polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros α -olefínicos en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa para proporcionar una composición de polietileno, la composición de polietileno comprende:
al menos 85 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos;
50 en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³ (medida de acuerdo con ASTM D-792-03, Método B, en isopropanol), una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo

ES 2 755 903 T3

- de 1,70 a 3,50, un índice de fluidez (I_2) (medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional, como se describe en la descripción) en el intervalo de menos de 2,5, insaturación vinílica (medida de acuerdo con ASTM D-6248-98) de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en donde dicha composición de polietileno está sustituida con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (determinadas de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel acoplada con detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) o cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV));
- 5
- 10 y formar dicha composición de polietileno en un artículo por medio de un proceso de moldeo rotacional.