

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 355**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

F16L 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 09013212 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2011 EP 2145922**

54 Título: **Resinas HDPE para el uso en tubería de presión y aplicaciones relacionadas**

30 Prioridad:

30.04.2004 US 835755

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TEXAS 77380, US**

72 Inventor/es:

**KRISHNASWAMY, RAJENDRA K. y
YANG, QING**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 420 355 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

Resinas HDPE para el uso en tubería de presión y aplicaciones relacionadas.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de composiciones poliolefinicas, métodos para producir composiciones poliolefinicas, artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones poliolefinicas, y procedimientos para producir artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones poliolefinicas.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno (PE) es consumido en los EEUU en una proporción de arriba de diez millones de toneladas métricas por año. La naturaleza semicristalina del polietileno lo convierte en un material de elección para muchas aplicaciones de especialidad y commodity. La cristalinidad ofrece muchas características deseables del PE tales como rigidez, resistencia, barrera al transporte de gas, resistencia química, y estabilidad dimensional. La fase no cristalina puede impartir atributos tales como dureza y resistencia al crecimiento lento de grietas.

15 En la actualidad, puede utilizarse una variedad de resinas de PE para producir tubería de alta rigidez utilizada en aplicaciones de transporte de agua, gas y otros fluidos. La tubería de polietileno clasificada como clasificación celular típica PE-100, MRS 10, o ASTM D3350 345566C es especialmente deseable para el uso en condiciones que requieren clasificaciones de presión más altas. Para obtener una clasificación PE-100, se requiere que la tubería PE-100 cumpla con ciertas normas que especifican rigidez, resistencia a
20 crecimiento lento de grietas, resistencia al ataque químico, y dureza a baja temperatura (expresada como propagación rápida de grietas). Además, dicha tubería debe cumplir con una norma de deformación que está determinada bajo presión a temperaturas elevadas. La resina que puede emplearse para producir tubería PE-100 de diámetro pequeño (1 pulgada a 12 pulgadas en diámetro) y de diámetro grande (mayor que 12 pulgadas en diámetro) se describe en la Patente Estadounidense 6.867.278, publicada e 23 de
25 octubre de 2003.

También es deseable que la tubería PE-100 exhiba dureza. Esta característica puede ser importante en muchas aplicaciones de tubería de polietileno, tales como, donde la tubería es enterrada bajo el suelo o donde la tubería es utilizada para transportar suspensiones abrasivas o gruesas. Por consiguiente, existe una necesidad de una resina y una tubería PE-100 hecha a partir de la misma que posea propiedades
30 físicas mejoradas y propiedades de resistencia al impacto.

Descripción de la invención

35 La presente invención se refiere a composiciones poliolefinicas, métodos para producir composiciones poliolefinicas, artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones poliolefinicas, y procedimientos para producir tubería y otros artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones poliolefinicas. Más específicamente, la presente invención se refiere a la producción de tubería de polietileno de clasificación PE-100 y la resina utilizada para fabricar dicha tubería que posea dureza mejorada.

40 En el transcurso del examen de mezclas poliméricas, se desarrolló una composición polimérica de alto desempeño que proporciona una combinación útil de propiedades tales como polidispersidad, distribución de ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, según lo indicado por mediciones tales como dureza de impacto de Charpy y valores de resistencia al crecimiento lento de grietas por PENT de alta tensión. Por ejemplo, las resinas de la presente invención exhiben características y propiedades de procesamiento que son apropiadas para, entre otros usos, aplicaciones de tubería de presión.

45 En un aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de dos polietilenos diferentes de manera tal que la mezcla satisface algunos criterios para calificar como Resinas HDPE PE100. Los polietilenos componentes de la presente invención pueden producirse típicamente mediante la utilización de catalizadores de tipo Ziegler-Natta o tipo metaloceno mediante la utilización de un abordaje de reactor paralelo o en serie. La composición polimérica que comprende una mezcla polimérica puede prepararse en
50 cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero sin limitarse a, mezclar dos polímeros de etileno diferentes, o fabricar los polímeros catalíticamente mediante la utilización de un abordaje de reactor paralelo

o en serie. Típicamente, el abordaje comercial actual para producir resinas PE100 incluye mezclar dos polietilenos de distribución de peso molecular amplio (MWD) caracterizados por pesos moleculares que difieren y contenido de ramificación de cadena corta (SCB).

5 La invención proporciona una composición según lo expuesto en la reivindicación 1. Otras realizaciones de la composición se exponen en las reivindicaciones 2 a 11.

10 En un aspecto, el homopolímero o copolímero de etileno de los componentes de bajo y alto peso molecular se caracterizan por bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas. Típicamente, la composición puede comprender de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular. Además, el copolímero de etileno del
30 componente de alto peso molecular además puede caracterizarse por un intervalo de peso molecular M_w de 250 a 1.000 kg/mol. En otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal puede ser de 5 a 7.

15 Aún otro aspecto de la presente invención es una composición polimérica donde la Energía de Charpy con entalla a temperatura ambiente y PENT de alta tensión (PENT estándar mediante la utilización de una carga inicial de 3,8 MPa) para las composiciones de mezcla polimérica indican desempeño excepcional. En este aspecto, por ejemplo, la composición puede caracterizarse por una dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente mayor que 1,5 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc. En otro aspecto, la
20 composición puede caracterizarse por una dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc. La composición de mezcla polimérica de la presente invención también puede caracterizarse por un valor de resistencia de crecimiento lento de grietas por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 1000 horas, mayor que o igual a 3000 horas, mayor que o igual a 5000 horas, o mayor que o igual a 6000 horas.

Aún en otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición en conformidad con la invención reivindicada.

25 En este aspecto, el artículo puede ser una tubería, un recipiente, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de gasolina, una geomembrana, un revestimiento, o similares. Además, el artículo puede comprender una tubería PE-100.

30 La presente invención además proporciona un método para fabricar una tubería PE-100 que comprende extruir la composición polimérica divulgada en la presente memoria en un estado fundido a través de una matriz para formar la tubería PE-100 y enfriar la tubería.

Además, la presente invención proporciona un método para fabricar una composición según lo expuesto en la reivindicación 15.

35 Además, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar una película polimérica que comprende extruir una composición polimérica fluida, donde la composición es según lo divulgado en la presente memoria.

Estas y otras características, aspectos, realizaciones, y ventajas de la presente invención serán evidentes después de una revisión de la siguientes descripción detallada de las características divulgadas.

Breve descripción de las figuras

Lo siguiente es una descripción breve de las Figuras.

40 La FIGURA 1 es un gráfico que ilustra la distribución de ramificación de cadena corta sustancialmente constante en la distribución de peso molecular de la resina componente de alto peso molecular CP-1. Esta resina se utiliza como el componente de alto peso molecular de las resinas inventivas de la serie 2.

45 La FIGURA 2 es un gráfico comparativo que ilustra la ubicación pico (t_{peak}) de las exotermas de cristalización isotérmica con respecto a temperatura de cristalización para ambas mezclas poliméricas comparativa e inventiva.

La FIGURA 3 es una representación del punto de fusión pico (T_m) representado en función de la temperatura de cristalización para ambas mezclas poliméricas comparativa e inventiva.

La FIGURA 4 proporciona un gráfico comparativo de la tensión de rotura y deformación para ambas mezclas poliméricas comparativa e inventiva, con respecto a la composición.

La FIGURA 5 es una representación de las curvas de tracción en bruto para ambas mezclas poliméricas comparativa e inventiva de la presente invención, representadas como carga versus extensión.

5 Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona composiciones de resina de polietileno, métodos para fabricar y utilizar composiciones de polietileno, artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones de polietileno, y procedimientos para producir artículos de fabricación mediante la utilización de composiciones de polietileno. De ese modo, la presente invención proporciona composiciones poliméricas caracterizadas por una combinación útil de propiedades tales como polidispersidad, distribución de ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, que producen materiales de alto desempeño. Las características de alto desempeño pueden demostrarse mediante las propiedades de dureza mejorada y resistencia a la propagación lenta de grietas de estas resinas, que ilustra su utilidad en aplicaciones de tubería de presión.

15 En un aspecto, la presente invención proporciona resinas bimodales que comprenden un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Típicamente, el componente de alto peso molecular puede caracterizarse por: 1) una distribución de peso molecular relativamente estrecha; 2) una distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante en la distribución de peso molecular y 3) la ausencia de cantidades sustanciales de ramificaciones largas reológicamente significativas. Típicamente, el componente de bajo peso molecular comprende bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas. Las resinas de la presente invención típicamente se caracterizan por las propiedades de dureza mejorada y resistencia al crecimiento lento de grietas, según lo medido por la dureza de impacto de Charpy y PENT de alta tensión.

25 Las resinas bimodales de la presente invención pueden producirse mediante una variedad de procedimientos, que incluye, pero sin limitarse a, el mezclado físico de mezcla de polímeros componentes, procesos de polimerización mediante la utilización de reactores multizona o en serie, procesos de polimerización mediante la utilización de catalizadores multicomponentes, y similares. Por consiguiente, las composiciones de la presente invención no son limitadas en conformidad con cualquiera de los métodos para preparar la composición.

30 Componentes de la composición polimérica

La presente invención proporciona resinas bimodales que comprenden un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular.

35 Las características de peso molecular de algunos componentes de mezcla representativos utilizados en la presente memoria se proporcionan en la Tabla 2. Su contenido de SCB (de co-monómero 1-hexeno) estimado mediante la utilización de RMN también se detalla en la misma tabla. Las resinas HP-1 y HP-2 son homopolímeros de peso molecular alto de MWD estrecha, el peso molecular de HP-2 es considerablemente más alto que aquel de HP-1. La resina CP-1 es un copolímero de peso molecular alto de MWD estrecha con 5,6 SCB/1000 carbonos de la estructura principal. El peso molecular y MWD de CP-1 y HP-1 son similares, sin embargo difieren en su contenido de SCB. Las resinas LCP-1 y 516-2 son componentes de mezcla de bajo peso molecular, LCP-1 es un copolímero. Se verificó el contenido de SCB promedio en CP-1 y LCP-1 para que sea sustancialmente constante en su MWD completa mediante la utilización de una técnica SEC-FTIR secuencial recientemente desarrollada (Véase: P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing y E. T. Hsieh, *Polymer*, 43, 159 (2002). De ese modo, el contenido de SCB promedio en CP-1 y LCP-1 es aproximadamente constante en su MWD.

45 Componente de alto peso molecular. En un aspecto, la presente invención puede proporcionar una composición en conformidad con la reivindicación 1. De ese modo, en este aspecto, el componente de alto peso molecular típicamente puede caracterizarse por: 1) una distribución de peso molecular relativamente estrecha; 2) una distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante en la distribución de peso molecular; 3) la ausencia de ramificaciones largas reológicamente significativas. La Tabla 2 proporciona los datos de caracterización para algunos componentes poliméricos representativos individuales de alto peso molecular utilizados para preparar ambas mezclas poliméricas inventiva y comparativa de la presente invención. Los componentes de alto peso molecular detallados en la Tabla 2 son CP-1, HP-1, HP-2, y 516-1.

En otro aspecto, los polímeros componentes de alto peso molecular de la presente invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, lo que quiere decir que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) es típicamente menor que o igual a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Esta relación de η_0 y M_w también puede ser menor que 1.000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que 700 Pa seg/kg/mol.

Aún en otro aspecto de la presente invención, los polímeros componentes de alto peso molecular de la presente invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, lo que quiere decir que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Esta relación de η_0 y M_w también puede ser de 200 a 1.000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

En otro aspecto, una característica de los polímeros inventivos proporcionados en los Ejemplos y las Tablas es que, entre otras cosas, el componente de alto peso molecular típicamente se prepara mediante la utilización de un catalizador de metaloceno y su distribución de ramificación de cadena corta es sustancialmente constante en su MWD. En comparación, el componente de alto peso molecular de la resina H516B (516-1) se prepara mediante la utilización de un catalizador de Ziegler-Natta clásico y su distribución de SCB es heterogénea en su MWD.

La distribución de peso molecular relativamente estrecha del componente de alto peso molecular puede observarse en su bajo índice de polidispersidad. De ese modo, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3,5. Aún en otro aspecto, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3,3, o menor que o igual a 3,1. En comparación, el índice de polidispersidad de 516-1 se mide para que sea 4,5.

La presente invención también proporciona un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por, en un aspecto, un M_z/M_w menor que o igual a 3. En otro aspecto, el copolímero de etileno puede caracterizarse por un M_z/M_w menor que o igual a 2,7, o un M_z/M_w menor que o igual a 2,5.

La distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante en la distribución de peso molecular, típicamente, por ejemplo, en un intervalo de peso molecular M_w de 250 a 1.000 kg/mol, según lo determinado experimentalmente, se observa en la Figura 1 para el componente de alto peso molecular CP-1. La Figura 1 indica que los polímeros del componente de alto peso molecular de la presente invención tienen un perfil de ramificación de cadena uniforme o sustancialmente uniforme en su distribución de peso molecular. Esta característica indica que la ramificación de cadena corta de los polímeros de la presente invención permanece sustancialmente constante en el intervalo relativamente estrecho de los pesos moleculares. En un aspecto, el término sustancialmente constante típicamente se utiliza en la presente memoria para indicar que el intervalo de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal (1000C) puede variar en un intervalo total menor que o igual a 1 SCB/1000C en el perfil de peso molecular. Es decir, la variación en el intervalo de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal típicamente puede variar más o menos 0,5 SCB/1000C del contenido promedio de SCB en su perfil de peso molecular, para un intervalo total menor que o igual a 1 SCB/1000C en el perfil de peso molecular del polímero. Para los componentes de alto peso molecular de la presente invención, la variación en el intervalo de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal también puede variar más o menos 0,4 SCB/1000C del contenido promedio de SCB en su perfil de peso molecular, para un intervalo total menor que o igual a 0,8 SCB/1000C. Aún en otro aspecto, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) de 4,5 a 8 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal. De ese modo, el número de SCB/1000C es un parámetro o medición diferente que la naturaleza sustancialmente constante del número de SCB/1000C. En este aspecto, la SCB también puede ser de 4,5 a 7,5 SCB/1000C, de 5 a 7 SCB/1000C, o 6 SCB/1000C.

El término componente de alto peso molecular típicamente se utiliza en la presente memoria para referirse a un polímero caracterizado por un M_w de 300 kg/mol a 1000 kg/mol. En otro aspecto, el componente de alto peso molecular puede caracterizarse por un M_w de 300 kg/mol a 800 kg/mol, o de 300 kg/mol a 600 kg/mol.

El componente de alto peso molecular de la presente invención comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3,5, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB)

5 por 1000 átomos de carbono de la estructura principal de 4,5 a 8 en la MWD, en un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 1.000 kg/mol. El copolímero de etileno también puede caracterizarse por un M_w/M_n menor que o igual a 3,5, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal de 5 a 7 en la MWD, típicamente, en un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 1.000 kg/mol.

10 La composición de la presente invención puede comprender de 45 a 75 partes en peso del componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso del componente de bajo peso molecular, para proporcionar las propiedades de resina deseadas. Además, la composición de la presente invención también comprender de 50 a 60 partes en peso del componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes en peso del componente de bajo peso molecular.

En otro aspecto de la presente invención, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno y otra α -olefina (mono-1-olefina), en la que el copolímero puede tener entre 0,001 y 30 por ciento en peso y donde la mono-1-olefina puede tener de 3 a 12 átomos de carbono.

15 Componente de bajo peso molecular. En un aspecto, y además del componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno descrito en la presente memoria, la presente invención típicamente puede comprender un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno, donde el homopolímero puede caracterizarse por un M_w de 15 a 75 kg/mol. Además, el homopolímero de etileno componente de bajo peso molecular puede caracterizarse por un M_w de 25 a 60 kg/mol, o un M_w de 30 a 50 kg/mol. La Tabla 2 proporciona datos de caracterización para algunos componentes poliméricos de alto peso molecular y bajo peso molecular representativos individuales utilizados para preparar las mezclas poliméricas de la presente invención. Los componentes de bajo peso molecular detallados en la Tabla 2 son LCP-1 y 516-2.

20 En otro aspecto, los polímeros componentes de bajo peso molecular de la presente invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, lo que quiere decir que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) es típicamente menor que o igual a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Esta relación de η_0 y M_w también puede ser menor que 1.000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que o igual a 700 Pa-seg/kg/mol.

25 Aún en otro aspecto de la presente invención, los polímeros componentes de bajo peso molecular de la presente invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, de manera tal que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1.500 Pa-seg/kg/mol. La relación de η_0 y M_w también puede ser de 200 a 1.000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

Preparación de los componentes de mezclas poliméricas

35 La presente invención proporciona una composición que comprende un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno y un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno. Los componentes de mezclas poliméricas puede obtenerse comercialmente o pueden prepararse en conformidad con cualquier método conocido por aquel con experiencia común en la técnica. Un método para obtener los componentes individuales de la composición catalizadora es por métodos catalíticos que emplean sistemas catalizadores en base a metaloceno. Los ejemplos de algunos de estos métodos se proporcionan en la presente memoria. Sin embargo, la composición divulgada en la presente memoria es independiente de cómo se preparen o se obtengan los componentes individuales. Además, la composición divulgada en la presente memoria es independiente de cualquier método para fabricar los componentes de mezclas poliméricas, o cualquier método para fabricar la misma mezcla polimérica.

40 Comonómeros para el componente de alto peso molecular. En un aspecto, el componente de alto peso molecular de la composición polimérica de la presente invención típicamente comprende un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que posee de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y que posee al menos un enlace doble olefínico. De ese modo, el copolímero de etileno de alto peso molecular típicamente comprende una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. En otro aspecto, los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

En un aspecto, pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, con funcionalidad, y sin funcionalidad como comonomeros en la presente invención. Por ejemplo, las olefinas típicas que puede copolimerizarse con etileno para formar el componente de alto peso molecular de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero sin limitarse a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden copolimerizarse con etileno según lo descrito en la presente memoria.

En un aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es generalmente de 0,001 a 30 por ciento en peso de comonomero en base al peso total del monómero y comonomero. En otro aspecto, la cantidad de comonomero también puede ser de 0,01 a 20 por ciento en peso de comonomero o de 0,1 a 10 por ciento en peso de comonomero en base al peso total del monómero y comonomero. Alternativamente, y en otro aspecto, puede utilizarse una cantidad de comonomero suficiente para dar las concentraciones arriba mencionadas de comonomero en peso en el mismo copolímero.

En un aspecto, el componente de bajo peso molecular de la composición polimérica de la presente invención, como el componente de alto peso molecular, también puede comprender un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que posee de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y que posee al menos un enlace doble olefínico. En este caso, el copolímero de etileno de bajo peso molecular también típicamente comprende una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad menor de comonomero (<50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. En otro aspecto, los comonomeros que puede copolimerizarse con etileno can pueden tener de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

Preparación catalítica de los componentes poliolefínicos. La composición polimérica de la presente invención que comprende una mezcla polimérica puede prepararse en cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero sin limitarse a, mezclar dos polímeros de etileno diferentes y fabricar el polímero catalíticamente en un reactor único con un catalizador dual, o fabricar los polímeros catalíticamente mediante la utilización de reactores duales operados en un abordaje de reactor paralelo o en serie. Típicamente, el abordaje comercial actual para producir resinas PE100 incluye mezclar dos polietilenos de amplia distribución de peso molecular (MWD) caracterizados por pesos moleculares y contenido de ramificación de cadena corta (SCB) que difieren. En un aspecto, el copolímero de etileno de alto peso molecular y el homopolímero de etileno de bajo peso molecular pueden obtenerse de fuentes comerciales, o pueden prepararse en conformidad con métodos conocidos por aquel con experiencia común en la técnica.

En otro aspecto, los métodos mediante los que los polímeros de la presente invención pueden prepararse incluyen, pero no se limitan a, hacer reaccionar los monómeros olefínicos con un catalizador que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un óxido sólido químicamente tratado.

En un aspecto, una composición catalizadora típica que puede utilizarse para preparar las resinas de la presente invención incluye al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un óxido sólido químicamente tratado, donde:

a) el metaloceno posee la fórmula:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, donde

M^1 se selecciona de titanio, zirconio, o hafnio;

(X^1) y (X^2) se seleccionan independientemente de un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de los mismos;

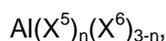
(X^1) y (X^2) están opcionalmente conectados (X) por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo seleccionado de carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos o más átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la cual está unido a (X^1) y otro extremo de la cual está unido a (X^2); y

5 (X^3), (X^4), cualquier sustituyente en (X^1), cualquier sustituyente en (X^2), y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido opcional se seleccionan independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro o hidrógeno;

10 b) el compuesto de organoaluminio posee la fórmula:



donde (X^5) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

15 c) El activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente;

donde el óxido sólido se selecciona de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

20 El anión electrón atrayente se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos del activador-soporte sólido incluyen, pero no se limitan a, óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio sulfado, óxido de silicio y aluminio fluorado, una arcilla pilareada, o una combinación de los mismos.

25 En otro aspecto de la invención, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de la fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, donde (X^5) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En otro aspecto, el compuesto de organoaluminio puede seleccionarse de trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, triisobutilaluminio, o cloruro de dietilaluminio. Los ejemplos del compuesto de organoaluminio incluyen, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio (TIBAL).

30 Los ejemplos de sistemas catalizadores que puede utilizarse para preparar el componente de alto peso molecular de la presente invención incluyen, pero no se limitan a: $(\eta^5\text{-indenil})_2\text{HfCl}_2$, óxido de silicio y aluminio fluorado, y triisobutilaluminio.

35 Se han informado numerosos procedimientos para preparar y utilizar el catalizador sobre la base de metaloceno que puede emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses No. 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.478, 5.705.579, 6.187.880 y 6.509.427 describen dichos métodos. Otros procedimientos para preparar los compuestos de metaloceno que pueden emplearse en la presente invención se han informado en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* 1998, 568, 87-112. Los siguientes textos también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; Nueva York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; and Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986.

40 También se han informado varios procedimientos para preparar óxidos sólidos químicamente tratados (también denominados activadores o activadores-soportes) que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses No. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 45 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441, describen dichos métodos.

Procesos de polimerización. Las polimerizaciones para preparar el copolímero de etileno de alto peso molecular y el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular de la presente invención pueden llevarse a cabo en cualquier manera conocida en la técnica. Dichos procesos de polimerización incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y similares, que incluyen combinaciones en multi-reactor de las mismas. De ese modo, puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen etileno. Por ejemplo, puede utilizarse un reactor agitado para un proceso por lotes, o la reacción puede llevarse a cabo continuamente en un reactor en bucle o en un reactor agitado continuo.

En un aspecto, un método típico de polimerización es un proceso de polimerización en suspensión (también conocido como el proceso de forma de partícula), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo en la Patente Estadounidense No. 3.248.179 en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para los procesos en suspensión son aquellos que emplean un reactor en bucle del tipo descrito en la Patentes Estadounidenses No. 3.248.179, 5.565.175, y 6.239.235, y aquellos utilizados en una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelos, o combinaciones de los mismos, donde las condiciones de reacción son diferente en los diferentes reactores.

Los diluyentes apropiados utilizados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. El término "diluyente" según lo utilizado en esta divulgación no necesariamente significa un material inerte, ya que este término tiene como objetivo incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir con el proceso de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que pueden utilizarse como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente, se utiliza isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión. Los ejemplos de esta tecnología de polimerización se encuentran en las Patentes Estadounidenses No. 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalizadores, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de recuperación de polímero o cualquier combinación apropiada de los mismos. Los reactores apropiados para la presente invención además pueden comprender uno cualquiera, o combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado de diluyente, o un sistema de control. Dichos reactores pueden comprender salida continua y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero. En términos generales, el reciclado directo comprende el proceso de reciclar una porción importante de los líquidos de nuevo al reactor sin fraccionamiento, después de que los sólidos se separan de los líquidos en el tanque de evaporación instantánea. El líquido reciclado contiene mayormente diluyente u monómeros sin reaccionar, pero también puede contener oligómeros. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

En un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle. Dichos reactores son bien conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un único bucle o una serie de bucles. Los reactores de múltiples bucles pueden comprender ambos bucles verticales y horizontales. La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y polímero. El monómero, disolvente, catalizador y cualquier comonómero se alimentan continuamente en un reactor en bucle donde se produce la polimerización. La polimerización puede producirse en bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor puede someterse a evaporación instantánea para eliminar la resina sólida.

Aún en otro aspecto de la presente invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través del lecho fluidizado en presencia de catalizador en condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y reciclarse nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización de fase gaseosa de olefinas de múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de

polimerización independientes de fase gaseosa con lo que se alimenta al mismo tiempo un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

5 Aún en otro aspecto la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden fabricar polímeros mediante la iniciación de radicales libres, o mediante el empleo de catalizadores típicamente utilizados para la polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener diversas zonas donde se añaden el monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte y puede ser introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa y pueden ser introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se entremezclan para la polimerización. Pueden emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

15 En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero entra en contacto con la composición catalizadora mediante la agitación apropiada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación durante la polimerización para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización puede producirse en una manera por lotes, o en una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

25 En otro aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir diversas etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia lo que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero sin limitarse a, reactores de múltiples bucles, múltiples reactores de gas, múltiples reactores tubulares, una combinación de reactores de gas y en bucle, una combinación de reactores de autoclave o reactores de solución con reactores de gas o en bucle, una combinación de reactores tubulares y autoclave, múltiples reactores de solución, o múltiples reactores autoclave, y similares.

40 Después de que se producen los polímeros, pueden formarse mediante la generación de diversos artículos, que incluyen pero sin limitarse a, recipientes para la casa, utensilios, productos de películas, tambores, tanques de gasolina, tuberías, geomembranas, y recubrimientos. Diversos procesos pueden formar estos artículos. Usualmente, los aditivos y modificadores se añaden al polímero para proporcionar los efectos deseados.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es una tubería PE-100 que comprende la composición de la invención.

45 La presente invención además incluye un método para fabricar una tubería PE-100 que comprende extruir esta composición en un estado fundido a través de una matriz para formar y enfriar la tubería PE-100. La presente invención además incluye un método para fabricar una composición que comprende combinar:

a) de 45 a 75 partes en peso del componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno según lo definido en la reivindicación 1; y

50 b) de 55 a 25 partes en peso del componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

La presente invención también incluye un procedimiento para fabricar una película polimérica que comprende extruir una composición de etileno según lo descrito en la presente memoria en un estado fluido.

Propiedades de la composición polimérica

Un examen de las Tablas, Figuras, y Ejemplos divulgados en la presente memoria proporciona otra descripción de las propiedades de resina de la presente invención, de la siguiente manera. Para ilustrar diversos aspectos de la presente invención, se prepararon tres grupos de mezclas de dos componentes a partir de diversos polietilenos de MWD estrecha (distribución de peso molecular), lineales (bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas) con múltiples composiciones en cada grupo de mezclas. Se prepararon estas mezclas de manera tal que la ramificación (a partir de co-monómero de 1-hexeno) estaba presente exclusivamente en el componente de mezcla de alto o bajo peso molecular. El contenido de ramificación promedio en cada componente de mezcla se verificó para que sea aproximadamente constante en su MWD.

Las Tablas, Figuras, y Ejemplos proporcionados en la presente memoria además ilustran las mezclas bimodales en base a los componentes de MWD estrecha con distribución sustancialmente homogénea de SCB en su MWD. Al mezclar selectivamente homopolímeros con copolímeros, se generaron mezclas que son similares en su MWD y contenido promedio de SCB, pero difieren en su perfil de SCB. Los datos proporcionados en la presente memoria demuestran como la ubicación de SCB selectiva y el perfil de distribución de SCB afecta la cinética de cristalización a granel, tracción y otras propiedades físicas del polietileno (PE).

La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no restrictivos de condiciones de preparación para los polímeros de componente individual de la presente invención, que incluyen algunos ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultantes de la presente invención. La composición polimérica que comprende una mezcla polimérica puede prepararse en cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero sin limitarse a, mezclar dos polímeros de etileno diferentes, fabricar el polímero en un único reactor con un catalizador dual, o fabricar los polímeros catalíticamente mediante la utilización de un abordaje de reactor paralelo o en serie. No es necesario que los polímeros presentados en la Tabla 1 sean producidos mediante la utilización de los catalizadores de metaloceno que se muestran en la Tabla 1.

La Tabla 2 ilustra algunos componentes poliméricos individuales representativos utilizados para preparar las mezclas poliméricas de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímeros. De ese modo, se proporcionan datos de peso molecular de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), que muestra el peso molecular promedio en peso (M_w), la relación de peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n), y la relación del peso molecular promedio z (M_z) y el peso molecular promedio en peso (M_w). La Tabla 2 también proporciona el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono en la estructura principal polimérica como una medición del contenido de ramificación de cadena corta en el componente de mezcla. En la Tabla 2 también se proporcionan dos mediciones de la distribución de peso molecular, M_w/M_n y M_z/M_w .

La Tabla 3 ilustra algunas composiciones representativas de mezcla polimérica de la presente invención, junto con el por ciento en peso de cada componente individual utilizado para preparar la mezcla. En la Tabla 3 también se proporcionan composiciones de mezcla polimérica de mezclas comparativas. Las composiciones de mezcla polimérica etiquetadas como composiciones serie 2 son las composiciones inventivas de la presente invención. Por consiguiente, las propiedades de estas mezclas serie 2 se comparan en la presente memoria con aquellas de las otras mezclas así como aquellas de H516B. La resina H516B es un grado HDPE de tubería PE100 convencional producida por Chevron Phillips Chemical Company LP, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta de MWD amplia. Específicamente, H516B es una mezcla 54/46 (relación en peso) de 516-1, el componente de alto peso molecular, y 516-2, el componente de bajo peso molecular.

La Tabla 4 proporciona algunas características del peso molecular y características reológicas de cizalleo de las mezclas poliméricas inventivas de la presente invención y de las mezclas poliméricas comparativas, que incluyen H516B, para las comparaciones.

La Tabla 5 ilustra propiedades físicas representativas de las mezclas poliméricas comparativas e inventivas de la presente invención, que incluyen H516B, que son pertinentes para las aplicaciones de tubería de presión. Según lo ilustrado en la Tabla 5, la Energía de Charpy con entalla a temperatura ambiente y PENT de alta tensión (PENT estándar en una carga inicial de 3,8 MPa) para las mezclas poliméricas de la presente invención son superiores a aquellas de otras mezclas mostradas. Además, estas mediciones de desempeño de los polímeros de la presente invención también son superiores a aquellas de la resina H516B.

En un aspecto, la composición polimérica de la presente invención puede caracterizarse por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10. La composición polimérica de la presente invención también puede caracterizarse por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.

5 En otro aspecto, la composición polimérica de la presente invención puede caracterizarse por un M_w/M_n menor que o igual a 30, menor que o igual a 25, menor que o igual a 20, menor que o igual a 15, o menor que o igual a 10. Aún otro aspecto es la composición polimérica de la presente invención que puede caracterizarse por un M_z/M_w menor que o igual a 10, menor que o igual a 7, o menor que o igual a 5.

10 En un aspecto, la composición polimérica que comprende una mezcla polimérica de la presente invención se caracteriza por poseer bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, lo que quiere decir que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , in kg/mol) es típicamente menor que o igual a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Esta relación de η_0 y M_w también puede ser menor que 1.000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que 700 Pa seg/kg/mol.

15 En otro aspecto de la presente invención, la composición polimérica que comprende una mezcla polimérica de la presente invención se caracteriza por poseer bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, lo que quiere decir que la relación de la viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) y el peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Esta relación de η_0 y M_w también puede ser de 200 a 1.000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

20 Otro aspecto de la presente invención es las características de desempeño de la composición. De ese modo, la composición polimérica puede caracterizarse por una dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente mayor que 1,5 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc. La dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente también puede ser mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc. En otro aspecto, la composición polimérica de la presente invención puede caracterizarse por un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 1000 horas. La composición polimérica de la presente invención también puede caracterizarse por un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 3000 horas, mayor que o igual a 5000 horas, o mayor que o igual a 6000 horas.

30 Aún en otro aspecto, la composición de la presente invención puede caracterizarse por un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc. La composición también puede caracterizarse por una dureza de impacto de Charpy mayor que 2 J, y un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 6000 horas.

Otra característica o aspecto de la composición de la presente invención es una composición polimérica caracterizada por una viscosidad de cizalleo cero, η_0 , menor que o igual a $1,5 \times 10^5$ Pa-seg. La viscosidad de cizalleo cero, η_0 , también puede ser menor que o igual a 1×10^5 Pa-seg.

35 Las características de cristalización-fusión isotérmica y no isotérmica de las mezclas objeto de estudio también se investigaron mediante la utilización de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). La cinética de cristalización no isotérmica de las mezclas con SCB ubicada en las moléculas más largas (en el componente de alto M_w) mostraron una sensibilidad inferior a la historia térmica en comparación con aquellas mezclas con una MWD similar y contenido promedio de SCB, pero con la SCB ubicada en las moléculas más cortas. Se observó que los exotermas de cristalización isotérmica se movieron a tiempos más largos y se ampliaron con creciente temperatura de cristalización. Para un dado grado de subenfriamiento, MWD, contenido promedio de SCB y la cristalinidad total, las cinéticas de cristalización fueron sustancialmente más lentas para aquellos polietilenos con SCB en las moléculas más largas. Además, la dependencia del tiempo medio de cristalización en la temperatura fue sustancialmente más alta para aquellas mezclas con SCB ubicada solamente en las moléculas más largas. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, esta observación puede sugerir que la pendiente de las representaciones de tiempo medio versus temperatura puede utilizarse como un indicador en bruto del perfil de SCB en polietilenos. También, aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, los resultados de cristalización sugieren que las moléculas con SCB se comportan como si fueran mucho más largas; en otras palabras, desde una perspectiva de cristalización, las moléculas con SCB son más lentas en comparación con las moléculas perfectamente lineales de la misma longitud. Por ello, el proceso de cristalización y en consecuencia la última morfología de los productos PE parecen depender de la distribución de SCB además del peso molecular, MWD, y contenido total de SCB.

También se observó que las propiedades de tracción instantánea (módulo, límite elástico y deformación) dependen de la cristalinidad y se observó que son sustancialmente independientes de otros factores tales como peso molecular, MWD y perfil de distribución de SCB. También se observó que las propiedades últimas de tracción (tensión de rotura y deformación) dependen fuertemente del perfil de distribución de SCB. La ubicación de la SCB a lo largo de las moléculas más largas permite la capacidad de sostener niveles sustancialmente más altos de tensión previo a la rotura; sin embargo, la rotura no se produce en extensiones inferiores. De ese modo, en un aspecto de la presente invención, las propiedades de última tracción son una función del perfil de distribución de SCB, además del peso molecular y cristalinidad. Además, la aparición del endurecimiento por deformación en tracción se produce en extensiones significativamente inferiores para aquellos polietilenos con SCB preferencialmente ubicada en las cadenas más largas.

En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, rige la definición o uso proporcionado en la presente memoria.

El término polímero se utiliza en la presente memoria para querer decir homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico, según lo requiera el contexto.

El término bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas se utiliza en la presente memoria para indicar que el polímero caracterizado de esta manera cumple con al menos uno de los siguientes criterios. Un primer criterio de un polímero con bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas es que el polímero típicamente posee una relación de viscosidad de cizalleo cero (η_0 , en Pa-seg) a peso molecular promedio en peso (M_w , en kg/mol) menor que o igual a 1.500 Pa-seg/kg/mol. Un segundo criterio de un polímero con bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas es que el polímero típicamente posee un parámetro de extensión "a" de Carreau-Yasuda (CY) que satisface la siguiente ecuación: $a \geq 0,77 - 0,08(M_z/M_w)$. Por ello, el término "bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas" también puede utilizarse en la presente memoria para indicar que el polímero se caracteriza por cumplir ambos de estos criterios anteriores.

El término "en la distribución de peso molecular" generalmente se utiliza en la presente memoria para referirse al 90% de las moléculas presentes dentro de la distribución completa de peso molecular del polímero. El término "distribución completa de peso molecular" se define como los límites a través de los que la señal de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (detector de viscosidad) es detectable.

El término "sustancialmente constante" generalmente se utiliza en la presente memoria para referirse a una variación en el intervalo de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal de más o menos 0,5 SCB/1000C del contenido promedio de SCB en su perfil de peso molecular. Es decir, el intervalo de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de la estructura principal típicamente puede variar en un intervalo total menor que o igual a 1 SCB/1000C en el perfil de peso molecular del polímero.

Aunque puede utilizarse cualquiera de los métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente memoria.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria son para los fines de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían utilizarse en conexión con la invención actualmente descrita. Las publicaciones debatidas más arriba y en todo el texto se proporcionan únicamente para su divulgación previo a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a adelantar dicha divulgación en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular divulgado en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también incluye todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que pudieran surgir de un grupo particular de sustituyentes. La estructura general también incluye todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo requiera el contexto.

Ejemplos

5 La presente invención además es ilustrada por los siguientes ejemplos, lo que no debe interpretarse de ninguna manera como imposición de limitaciones en el ámbito de la misma. Por el contrario, debe entenderse claramente que puede recurrirse a otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de las mismas que, después de leer la descripción en la presente memoria, pueden sugerirse a aquel con experiencia común en la técnica sin apartarse del ámbito de las reivindicaciones anexadas.

Métodos de ensayo generales

10 El análisis de los polímeros resultantes se condujo en conformidad con los siguientes procedimientos. La densidad de polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a 15°C por hora, y condicionada temperatura ambiente, 25°C, durante 40 horas en conformidad con ASTM D1505-68 y ASTM D1928, condición C.

Se determinó el índice de fusión de alta carga (HLMI) en gramos de polímero por 10 minutos (g/10 min.) en conformidad con ASTM D1238, Condición 190/21.6, a 190°C con un peso en gramos de 21.600.

15 Se determinó el índice de fusión (MI) en gramos de polímero por diez minutos en conformidad con ASTM D1238, condición 190/2.16, a 190°C con un peso en gramos de 2.160.

Los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas por PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) en conformidad con ASTM F1473 (2001), con la excepción de que la carga inicial fue 3,8 MPa, para acelerar el ensayo. Este ensayo de 3,8 MPa PENT puede denominarse en la presente memoria como un ensayo PENT de "alta tensión".

20 El ensayo de Charpy fue el ensayo de Energía de Charpy con entalla a temperatura ambiente llevado a cabo en conformidad con ASTM F2231.

25 Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron mediante la utilización de una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Cromatografía de exclusión por tamaño) (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con una velocidad de flujo de 1 ml/minuto en una temperatura de 145°C. Se utilizó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en una concentración de 0,5 g/L como estabilizante en el TCB. Se utilizó un volumen de inyección de 200 µl con una concentración polimérica nominal de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo mediante calentamiento a 150°C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Posteriormente, la muestra se mantuvo a 130°C durante aproximadamente 18 horas (durante toda la noche) después de lo que se recalentó hasta 150°C durante 2 horas previo a la inyección. Las columnas utilizadas fueron tres columnas de PLgel Mixed A LS (7,8x300mm) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

30

35 Se obtuvieron distribuciones de peso molecular con perfiles de ramificación de cadena corta a través de la cromatografía de exclusión por tamaño mediante la utilización de un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son aquellas descritas más arriba, y el volumen de inyección de muestra fue 500 µl. Las muestras se introdujeron al detector FTIR a través de una línea de transferencia calentada y celda de flujo (ventanas de KBr, vía óptica de 1 mm, y volumen de celda de aproximadamente 70 µl). Las temperaturas de la línea de transferencia y celdas de flujo se mantuvieron a $143 \pm 1^\circ\text{C}$ y $140 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. Se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR (PE 2000) equipado con un detector de telururo de cadmio y mercurio de banda estrecha (MCT) en estos estudios. Demás detalles del procedimiento pueden encontrarse en Polymer 2002:43:159, por DesLauriers, P.J., Rohlfing, D.C., y Hsieh, E.T.

40

45 Las mediciones de reología de fusión se obtuvieron de la siguiente manera. Las muestras de pélets se moldearon por compresión a 182 °C durante un total de tres minutos. Se permitió que las muestras se fundan a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una presión de moldeo alta durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas después se desactivaron en una prensa fría (temperatura ambiente). Posteriormente, se sacaron discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro de las láminas moldeadas para la caracterización reológica.

50 Se llevaron a cabo mediciones de cizalleo oscilatorio de pequeña deformación (10%) en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES mediante la utilización de geometría de placa paralela a una temperatura de 190 °C. La cámara de ensayo del reómetro se cubrió con nitrógeno para minimizar la degradación del

5 polímero. El reómetro se precalentó hasta la temperatura de ensayo del estudio. En la carga de la muestra y después de la equilibración térmica del horno, las muestras se comprimieron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y el exceso se recortó. Transcurrió un total de 8,0 minutos entre el momento en el que la muestra se insertó entre las placas y el momento en el que se comenzó el barrido de frecuencia (0,03–100 rad/seg). Los datos de viscosidad compleja (η^*) versus frecuencia (ω) después se adecuaron a la curva mediante la utilización del modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificados para obtener los parámetros de CY viz. viscosidad de cizalleo cero – η_0 , tiempo de relajación característica – τ_η y parámetro de extensión a .

10 El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es el siguiente.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizalleo complejo;

η_0 = viscosidad de cizalleo cero

15 τ_η = tiempo de relajación viscosa

a = parámetro de “extensión”

n = fija la pendiente de la ley de energía final, fijada a 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación por cizalleo oscilatorio.

20 Los detalles de la significancia e interpretación del modelo de CY y parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987).

25 Todos los experimentos de DSC se llevaron a cabo mediante la utilización de un instrumento Perkin Elmer Diamond DSC, que se calibró mediante la utilización de estándares de indio y zinc para todas las corridas. Las bandejas de muestra y de referencia se cubrieron con nitrógeno durante las mediciones.

30 Los datos de cristalización no isotérmica se analizaron mediante la utilización de diversas ecuaciones empíricas que incluyen el modelo de Nadkarni. Véase: V. M. Nadkarni, N. N. Bulakh y J. P. Jog, *Advances in Polymer Technology*, 12, 73 (1993). Este abordaje proporcionó un procedimiento para obtener parámetros cuantitativos para caracterizar la cristalizabilidad de los polímeros y su sensibilidad a las condiciones de procesamiento, principalmente velocidades de enfriamiento. Los datos de cristalización no isotérmica se analizaron en términos del grado de subenfriamiento ΔT_c definido como la diferencia de temperatura entre T_m en la detección de calentamiento posterior y la temperatura en la aparición de la cristalización, T_b . La variación de ΔT_c con la velocidad de enfriamiento, χ , se adecua a la siguiente ecuación:

$$35 \Delta T_c = P \cdot \chi + \Delta T_c^0$$

donde, ΔT_c^0 es el grado de subenfriamiento requerido en el límite de la velocidad de enfriamiento cero y está relacionado a la fuerza motora termodinámica para la formación de núcleos, y la pendiente, P es un factor de sensibilidad al procedimiento que responde a los efectos cinéticos.

Fuentes de componentes de resina individuales

Las fuentes generales y propiedades de las resinas de componentes individuales de la presente invención son las siguientes. Las propiedades de índice de fusión, peso molecular, y ramificación de cadena corta (SCB) de este copolímero se proporcionan en la Tabla 2. El homopolímero de etileno de bajo peso molecular, diseñado en la presente memoria como resina 516-2, se preparó en el Chevron Phillips Chemical Company Pasadena Plastics Complex, mediante la utilización de catalizadores convencionales de Ziegler-Natta y métodos para formar un polímero que posee las propiedades según lo proporcionado en la Tabla 2, por ejemplo, mediante la utilización del sistema catalizador Lynx®-100 de Engelhard, junto con un trietilaluminio (TEA) como cocatalizador, y H₂ para el control del peso molecular. La densidad no compactada de la resina 516-2 se mantiene hasta mayor que o igual a 0,965 g/cc, y un intervalo de MI de 80 a 120 dg/min, típicamente aproximadamente 90 dg/min.

Las propiedades de índice de fusión, peso molecular, y ramificación de cadena corta (SCB) de este homopolímero también se proporcionan en la Tabla 2.

La resina H516B utilizada como ejemplo comparativo en las Tablas y Ejemplos en la presente memoria es un grado HDPE de tubería PE100 convencional producida por Chevron Phillips Chemical Company, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta de MWD amplia. H516B es una mezcla 54/46 (relación en peso) de un componente de alto peso molecular designado 516-1, y un componente de bajo peso molecular, designado 516-2.

Las resinas de componente individual de alto peso molecular de la presente invención, designadas en la presente memoria como "CP1", "HP1", y "HP2", se prepararon en conformidad con los Ejemplos en la presente memoria. El activador-soporte de óxido de silicio y aluminio fluorado que se utilizó para preparar las resinas de alto peso molecular de la presente invención se describe en el documento WO 9960033.

EJEMPLO 1*Preparación de los componentes poliméricos representativos.*

Todas las corridas de polimerización se condujeron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros). La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos representativos de las condiciones preparativas para los polímeros de componente individual, de alto peso molecular y bajo peso molecular, de la presente invención, que incluyen algunos ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultantes de la presente invención.

Se utilizaron dos litros de isobutano y alquil aluminio en todas las preparaciones que se muestran en la Tabla 2. El comonómero olefínico utilizado para preparar los copolímeros, si se utilizó, fue 1-hexeno. La solución de metaloceno (1mg/ml) usualmente se preparó mediante la disolución de 20 mg de metaloceno en una mezcla de 5 ml de hexeno, 5 ml de 15 % en peso de TEA y 10 ml de tolueno.

Un procedimiento típico de polimerización es el siguiente. Se añadieron el alquil aluminio, óxido sólido químicamente tratado, y la solución de metaloceno en ese orden a través de un puerto de carga lo que da salida al mismo tiempo al vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron 2 litros de isobutano junto con 1-hexeno (si se utilizó comonómero). Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta la temperatura de corrida deseada, y después se introdujo etileno. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada para la longitud especificada de la corrida de polimerización, según lo que se muestra en la Tabla 1. El reactor se mantuvo en la temperatura de corrida deseada a través de la corrida mediante un sistema de enfriamiento-calentamiento automático.

Tabla 1. Métodos preparativos representativos para algunos polímeros de componente individual de la presente invención.[†]

Componente	Metaloceno*	Tiempo (min)	Temp. (C)	Presión (psi)	1-Hexeno peso (g)	Peso de catalizador (mg)	PE sólido (g)	MI dg/10 min	HLMI dg/10 min
CP-1	A	30	90	550	50	1	464	0	0,31
HP-1	A	90	95	450	0	1	296	0	0,32
HP-2	A	90	90	550	0	1	464	0	0,04
LCP-1	B	35	90	550	25	1	548	130,5	-

† En todos los ejemplos, las reacciones se condujeron mediante la utilización de 200 mg de activador-soporte de óxido de silicio y aluminio fluorado (óxido sólido químicamente tratado), y 1 ml de cocatalizador de triisobutilo aluminio 1 M (TIBA).

* A = (η^5 -indenil)₂HfCl₂; B = Me₂Si(3-PrCp)₂ZrCl₂.

5 EJEMPLO 2

Peso molecular, propiedades físicas, y propiedades de ramificación de componentes poliméricos representativos de alto peso molecular y bajo peso molecular

10 La Tabla 2 ilustra algunos componentes poliméricos individuales representativos utilizados para preparar las mezclas poliméricas de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímeros. De ese modo, se proporcionan los datos de peso molecular, obtenidos según lo proporcionado en los Ejemplos, que muestran el peso molecular promedio en peso (M_w), la relación de peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n), y la relación del peso molecular promedio z (M_z) y el peso molecular promedio en peso (M_w).

15 La Tabla 2 también proporciona el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono en la estructura principal polimérica como una medición del nivel de ramificación de cadena corta en el polímero. También se proporciona en la Tabla 2 una medición de la distribución de peso molecular, M_w/M_n . La Tabla 2 ilustra que la SCB se restringió al componente de alto peso molecular para las composiciones inventivas de resina, o al componente de bajo peso molecular para las composiciones comparativas de resina.

20 **Tabla 2.** Componentes poliméricos individuales representativos utilizados para preparar las mezclas poliméricas de la presente invención.

ID de Componente	HLMI o MI (dg/min)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	SCB/1000 Carbonos de la estructura principal
<i>Componente de alto peso molecular</i>					
CP-1	0,31	369	2,9	2,1	5,6
516-1 [§]	0,55	446	4,5	3,4	3,2
HP-1	0,32	398	2,9	2,1	0,0
HP-2	0,05	550	2,5	2,0	0,0
<i>Componentes de bajo peso molecular</i>					
LCP-1	130 (MI)	34	2,0	1,6	4,7
516-2 [†]	90 (MI)	45	5,3	5,4	0,0

[§] 516-1 es el componente de alto peso molecular de H516B.

† 516-2 es el componente de bajo peso molecular de H516B y de las resinas inventivas serie 2.

EJEMPLO 3

Composiciones representativas de mezcla polimérica

5 Las mezclas representativas poliméricas de la presente invención, inventivas y comparativas, se ilustran en la Tabla 3. Las composiciones inventivas de la presente invención son las composiciones de mezcla polimérica etiquetadas como serie 2. Por consiguiente, las propiedades de las mezclas serie 2 se comparan en la presente memoria con aquellas de las otras mezclas así como aquellas de H516B. La resina H516B es un grado HDPE de tubería PE100 convencional producida por Chevron Phillips Chemical Company, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta de MWD amplia.

10 Los componentes de alto peso molecular (HP-1, HP-2, y CP-1) se mezclaron con los componentes de bajo peso molecular (LCP-1 y 516-2) para crear una serie de mezclas que permiten la influencia ejercida por la ubicación dirigida de la SCB en la última mezcla a ser examinada. Estas mezclas se describen en la Tabla 3, y son etiquetadas como serie 1, serie 2 y serie 3. Las mezclas poliméricas comparativas son las mezclas serie 1 y serie 3 y estas mezclas contienen SCB solamente a lo largo del extremo inferior de la MWD, la serie 3 es una colección de mezclas de peso molecular relativamente más alto. Si bien las características del peso molecular de las mezclas inventivas serie 2 se verificó que sea similar a sus contrapartes serie 1, la SCB se colocó a lo largo de las moléculas más largas en las mezclas serie 2.

Tabla 3. Composiciones representativas de mezcla polimérica de la presente invención y composiciones de mezclas poliméricas comparativas.

20

MEZCLA NO.	COMPONENTES A/B	RELACIÓN EN PESO A/B
<i>Serie 1: Comparativa</i>		
BM1-1	HP-1/LCP-1	52/48
BM1-2	HP-1/LCP-1	60/40
BM1-3	HP-1/LCP-1	68/32
<i>Serie 2: Inventiva</i>		
BM2-1	CP-1/516-2	52/48
BM2-2	CP-1/516-2	60/40
BM2-3	CP-1/516-2	68/32
<i>Serie 3: Comparativa</i>		
BM3-1	HP-2/LCP-1	52/48
BM3-2	HP-2/LCP-1	60/40

EJEMPLO 4

Peso molecular y características reológicas de las mezclas poliméricas inventivas y comparativas de la presente invención

25 Según lo ilustrado en la Tabla 4, se midieron y se proporcionan el peso molecular y características reológicas de cizalleo de las mezclas poliméricas inventivas de la presente invención y de las mezclas poliméricas comparativas, que incluyen H516B.

Tabla 4. Peso molecular y características reológicas de cizalleo de las mezclas poliméricas inventivas de la presente invención y de las mezclas poliméricas comparativas, que incluyen H516B.

ID de Muestra	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	η_o (Pa.s)	τ_η (s)	a
<i>Serie 1: Comparativa</i>						
BM1-1	230	6,7	3,8	50200	0,4	0,57
BM1-2	245	6,6	3,1	89100	0,5	0,57
BM1-3	265	6,1	2,8	321000	1,3	0,39
<i>Serie 2: Inventiva</i>						
BM2-1	242	15,7	3,6	64900	0,4	0,54
BM2-2	242	12,4	3,6	98800	0,5	0,56
BM2-3	276	11,1	2,9	318000	1,21	0,41
<i>Serie 3: Comparativa</i>						
BM3-1	276	11,9	4,4	151000	1,1	0,60
BM3-2	345	8,8	3,2	241000	1,3	0,62
<i>Comparativa</i>						
H516B	280	18,0	5,8	192000	1,3	0,35

EJEMPLO 5

Propiedades de densidad, impacto de Charpy a temperatura ambiente, y PENT de las mezclas poliméricas representativas inventivas y comparativas de la presente invención

- 5 Según lo ilustrado en la Tabla 5, la composiciones poliméricas de la presente invención proporcionaron una combinación útil de propiedades poliolefínicas tales como polidispersidad, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, que producen materiales de alto desempeño, según lo indicado por mediciones tales como dureza de impacto de Charpy y valores de resistencia al crecimiento lento de grietas por PENT de alta tensión. Estas propiedades hicieron que estas resinas sean apropiadas para, entre otros usos, aplicaciones de tubería de presión.

Según lo observado en la Tabla 5, la Energía de Charpy con entalla a temperatura ambiente y PENT de alta tensión (PENT estándar en una carga inicial de 3,8 MPa) para las mezclas poliméricas de la presente invención son superiores a aquellos de otras mezclas mostradas. Además, estas mediciones de desempeño de los polímeros de la presente invención también son superiores a aquellos de la resina H516B.

- 15 **Tabla 5.** Propiedades físicas representativas de las mezclas poliméricas inventivas y comparativas de la presente invención, que incluyen H516B, que guardan relación con las aplicaciones de tubería de presión.

ID Resina/Mezcla	Densidad	Impacto de Charpy a temperatura ambiente	PENT
	(g/cc)	(J)	(horas; @ 3,8 MPa)
<i>Mezclas poliméricas inventivas</i>			
BM2-1	0,9502	2,31	> 6000
BM2-2	0,9445	2,44	> 6000
BM2-3	0,940	2,64	>6000

<i>Mezclas poliméricas comparativas</i>			
BM1-1	0,9507	0,31	0,05
BM1-2	0,9502	1,54	0,30
BM1-3	0,9490	2,19	0,65
BM3-1	0,9485	0,68	0,45
BM3-2	0,9470	2,55	1,10
H516B (con negro de carbón)	0,9605	0,60 - 2,20	300 - 600

EJEMPLO 6

Características de cristalización por fusión no isotérmica de las mezclas poliméricas representativas inventivas y comparativas de la presente invención

- 5 Las características de cristalización por fusión no isotérmica de las mezclas objeto de estudio se examinaron mediante el enfriamiento de las mezclas de 170 °C a 0 °C en diversas velocidades en un instrumento DSC. La ubicación de la exoterma de cristalización cambió a temperaturas inferiores en velocidades de enfriamiento superiores, debido a los efectos de la cinética. La pendiente de la ubicación del pico de exoterma versus velocidad de enfriamiento promedia -0,27 para las mezclas serie 1 y serie 3. Sin embargo, la misma pendiente para las mezclas serie 2 es -0,21. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, esta observación sugirió que la cinética de cristalización por fusión no isotérmica fue influenciada por el perfil de distribución de SCB, la velocidad de cristalización es menos sensible a la velocidad de enfriamiento para aquellas mezclas con SCB ubicada a lo largo de las moléculas más largas. También se clasificaron las características de fusión de las muestras cristalizadas no isotérmicamente anteriores. El punto de fusión pico (T_m) de las muestras cristalizadas no isotérmicamente disminuyó con el incremento en la velocidad de enfriamiento. En velocidades de enfriamiento altas (subenfriamientos largos), se formaron cristales relativamente menos perfectos que los fundidos eventualmente a temperaturas inferiores. Para una historia de enfriamiento dada, T_m disminuyó con el incremento en el peso molecular. Además, para una historia térmica dada, MWD, y el contenido promedio de SCB, la T_m fue inferior para aquellos polímeros en los que la SCB se ubicó en las moléculas más largas. Nuevamente, aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, estos resultados de T_m se atribuyeron a tendencias en el espesor laminar.

- 25 Los datos de cristalización no isotérmica también se analizaron en términos del grado de subenfriamiento ΔT_c definido como la diferencia de temperatura entre T_m en la detección de calentamiento posterior y la temperatura en la aparición de la cristalización, T_b . La variación de ΔT_c con velocidad de enfriamiento, χ , se adaptó a la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = P \cdot \chi + \Delta T_c^0$$

- 30 donde, ΔT_c^0 es el grado de subenfriamiento requerido en el límite de velocidad de enfriamiento cero y está relacionado con la fuerza impulsora termodinámica para la formación de núcleos, y la pendiente, P es un factor de sensibilidad al procedimiento que responde a los efectos cinéticos. De ese modo, se observó que ΔT_c^0 para todas las mezclas estaba dentro de una ventana de 3 °C. Se observó que el parámetro P es más pequeño para las mezclas serie 2 respecto de las mezclas serie 1 y serie 3. Aunque no nos ceñimos a la teoría, esta observación parece confirmar los resultados que indican una sensibilidad menor a la historia del proceso para aquellos polímeros con SCB presente a lo largo de las moléculas más largas.

EJEMPLO 7

Características de cristalización isotérmica de las mezclas poliméricas representativas inventivas y comparativas de la presente invención

5 También se investigaron las características de cristalización isotérmica de estas mezclas. Las exotermas de cristalización, en general, se vuelven más anchas y su ubicación cambia a tiempos más largos en temperaturas más altas. Además, la entalpía de cristalización también disminuyó levemente con el incremento en la temperatura. La ubicación del pico (t_{peak}) de las exotermas de cristalización isotérmica está representada en función de la temperatura de cristalización para todas las mezclas en la Figura 2. Tal como puede observarse, t_{peak} se incrementó exponencialmente con la creciente temperatura para todas las mezclas; sin embargo, esta dependencia (pendiente) fue mucho mayor para las mezclas inventivas serie 2. En general, esta pendiente se incrementó con el incremento en el peso molecular para cada serie de mezcla lo que indica cinética de cristalización más lenta para las moléculas más largas. Además, estaba claro que esta pendiente fue significativamente mayor para las mezclas serie 2. Por ejemplo, a pesar del peso molecular similar, MWD, reología de cizalleo y contenido promedio de SCB para las mezclas BM1-1 y BM2-1, la cinética de cristalización de BM2-1 fue sustancialmente más lenta. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, es posible que la ubicación de la SCB en las moléculas más largas las haga más lentas desde una perspectiva de cristalización.

15 Las muestras cristalizadas isotérmicamente anteriores posteriormente se calentaron a partir de la temperatura de cristalización isotérmica para capturar la transición de fusión. La Figura-2 muestra el punto de fusión pico (T_m) representado en función de la temperatura de cristalización para todas las mezclas. Un incremento sistemático en T_m con la creciente temperatura de cristalización es claramente evidente en la Figura 2. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, es posible que, cristales laminares más perfectos y más gruesos se formaron en temperaturas más altas (subenfriamiento más bajo), lo que se tradujo a puntos de fusión más altos observados. Para una historia térmica dada, la T_m para las mezclas serie 2 fue consistentemente más baja que aquella de las mezclas serie 1 o serie 3, aunque estas mezclas se combinaron equitativamente en términos de su MWD y contenido promedio de SCB.

20 Además, para las mezclas comparativas serie 1 y serie 3, la T_m se incrementó con el incremento en el peso molecular. Como T_m es básicamente una función del espesor promedio de los cristales laminares presentes, y nuevamente aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, el incremento en la T_m con el peso molecular para las mezclas serie 1 y serie 3 puede explicarse en términos de menores interrupciones durante el proceso de cristalización de las moléculas lineales, largas. Las mezclas serie 2, sin embargo, con SCB a lo largo de las moléculas más largas, posiblemente experimentan muchas interrupciones durante el proceso de cristalización. Aunque nuevamente no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, se piensa que estas SCB que deben excluirse de la red del cristal interrumpen el proceso de espesamiento del cristal, lo que reduce de ese modo el espesor laminar promedio. Posiblemente, esta interrupción es también posiblemente responsable de la cinética de cristalización más lenta de las moléculas con SCB.

EJEMPLO 8

Propiedades de tracción de las mezclas poliméricas representativas inventivas y comparativas de la presente invención

40 Las propiedades de tracción de las mezclas del objeto de estudio se investigaron mediante la utilización de placas moldeadas por compresión de las que se sacaron muestras en forma de hueso de perro. Se descubrió que las propiedades de tracción instantánea, a saber módulo, límite elástico y límite de deformación son pendientes casi completamente de la densidad o cristalinidad. Se sabe que las últimas propiedades (tensión de rotura y deformación) dependen de la cristalinidad y peso molecular. Aquí queda demostrada la influencia ejercida por la distribución de SCB en las últimas propiedades de tracción de PE. La Figura 4 muestra la tensión de rotura y deformación para las mezclas representada en función de la composición. La tensión de rotura aumenta algo con el peso molecular inicialmente; sin embargo, en el peso molecular más alto en cada serie, la tensión de rotura disminuye algo. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, esta máxima en la tensión de rotura versus composición de mezcla puede atribuirse a los efectos de competencia entre el peso molecular y la cristalinidad. Una característica interesante para observar es que la tensión de rotura para las mezclas serie 2 es consistentemente y sustancialmente más alta que aquella de las mezclas serie 1 y serie 3 a pesar de las similitudes en el MWD y contenido promedio de SCB. También es importante observar que la tensión de rotura para las

mezclas serie 2 es sustancialmente más alta aunque son, en promedio, menos cristalinas en comparación con sus contrapartes en los otros dos grupos de mezcla. Si bien la tensión de rotura para las mezclas serie 2 es alta, su deformación por rotura es consistentemente y considerablemente inferior que aquella de las otras mezclas. Por ello, se descubre que las últimas propiedades de tracción dependen fuertemente del perfil de distribución de SCB. La ubicación de SCB a lo largo de las moléculas más largas reduce la velocidad de la cinética de cristalización y consecuentemente aumenta la concentración de moléculas de unión suficientemente de manera tal que la estructura semicristalina permite la capacidad de sostener sustancialmente niveles más altos de tensión previo a la ruptura. En otras palabras, colocar poca SCB en las moléculas más largas de un PE produce las características de tracción de un polímero de peso molecular significativamente más alto, todo lo demás es igual. Además, a pesar de las diferencias de cristalinidad y peso molecular entre las tres series de mezcla, la distribución de SCB parece ejercer la influencia más fuerte en las últimas propiedades de tracción de PE.

La Figura 5 muestra las curvas de tracción en bruto, representadas como carga versus extensión. Después de una región elástica lineal en baja deformación, es evidente un pico en la carga en las inmediaciones del punto de deformación. La carga cae después de la deformación y sigue una meseta en la carga. Durante esta meseta, el material posiblemente sufre deformaciones no recuperables posteriores a la deformación que incluyen la destrucción y re-formación de los cristales laminares. En las deformaciones suficientemente altas, es claramente evidente un incremento claro en la pendiente de la curva de desplazamiento de carga. Este incremento en la pendiente usualmente está asociado a la aparición de “endurecimiento por deformación”. Se observa que la extensión en la que el endurecimiento por deformación comienza a producirse depende claramente de la distribución de SCB en la MWD del polímero. Específicamente, la aparición del endurecimiento por deformación se produce en extensiones significativamente inferiores para aquellos polietilenos con SCB ubicadas en las cadenas más largas. Además, la aparición de endurecimiento por deformación también se observa que se produce en extensiones levemente inferiores con incremento en el peso molecular. De ese modo, se observa que la capacidad de las mezclas serie 2 de sostener cargas mayores previo a la falla es una consecuencia de la aparición temprana de endurecimiento por deformación. Si bien esta aparición de endurecimiento por deformación, también se denomina índice de tracción natural, se ha informado que influencia la capacidad soporte de carga de productos poliméricos, un aspecto de la presente invención es la relación entre la naturaleza de endurecimiento por deformación del PE y la arquitectura molecular.

EJEMPLO 9

Mediciones de temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}) de las resinas

La energía de impacto de Charpy con entalla medida a temperatura ambiente proporciona una buena medición de resistencia a la fractura inherente de un polímero. El mismo ensayo de Charpy (ASTM F2231) se llevó a cabo en múltiples temperaturas, debido a que cuando la temperatura es suficientemente baja, el modo de falla de muestra cambiará de “dúctil” a “frágil”. La temperatura en la que se produce este cambio de modo de falla se denomina temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}). La T_{db} es otra propiedad física importante para las aplicaciones de tubería de presión, donde es deseable T_{db} más baja. La Tabla 6 ilustra los datos de T_{db} para las composiciones inventivas y comparativas.

Tabla 6. Mediciones de temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}) de las mezclas poliméricas inventivas y comparativas.

MEZCLA No.	T_{db} (°C)
Mezcla inventiva BM2-1	< -30
Mezcla comparativa BM1-1	-18
H516B	-29

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3,5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante en la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal de 4,5 a 8 y el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular además se caracteriza por un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 1.000 kg/mol; y
- b) un componente de bajo peso molecular que comprende un copolímero u homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
- 10 2. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular además se caracteriza por un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 800 kg/mol, o de 300 a 600 kg/mol.
3. La composición de la Reivindicación 1, donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal es de 5 a 7 o 6.
- 15 4. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición comprende de 45 a 75 partes en peso del componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso del componente de bajo peso molecular, o la composición comprende de 50 a 60 partes en peso del componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes en peso del componente de bajo peso molecular.
- 20 5. La composición de la Reivindicación 1, donde el componente de alto peso molecular comprende un copolímero de etileno y un comonómero mono-1-olefínico que posee de 3 a 12 átomos de carbono, o donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular además se caracteriza por un M_z/M_w menor que o igual a 2,5
- 25 6. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal de 5 a 7, en un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.
7. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero u homopolímero de etileno del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 25 a 60 kg/mol, o se caracteriza por un M_w de 30 a 50 kg/mol, o donde la composición además se caracteriza por bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas.
- 30 8. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10, o un M_w/M_n menor que o igual a 18, un M_z/M_w menor que o igual a 5.
- 35 9. La composición de la Reivindicación 1, además caracterizada por una dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente mayor que 1,5 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc, o una dureza de impacto de Charpy a temperatura ambiente mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc.
- 40 10. La composición de la Reivindicación 1, además caracterizada por un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 1000 horas, o un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 3000 horas, o un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 5000 horas, o un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 6000 horas, o un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0,94 g/cc.
- 45 11. La composición de la Reivindicación 1, además caracterizada por una dureza de impacto de Charpy mayor que 2 J, y un valor por PENT de alta tensión en una carga inicial de 3,8 MPa mayor que o igual a 6000 horas, o además caracterizada por un η_0 menor que o igual a $1,5 \times 10^5$ Pa-seg o un η_0 menor que o igual a 1×10^5 PA-seg.
12. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1-11, donde preferiblemente el artículo es una tubería, un recipiente, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de gasolina, una geomembrana, o un recubrimiento.

13. Una tubería PE-100 que comprende la composición en conformidad con una cualquiera de las Reivindicaciones 1-11.
- 5 14. Un método para fabricar una tubería PE-100 que comprende extruir la composición en conformidad con la Reivindicación 1 en un estado fundido a través de una matriz para formar la tubería PE-100 y enfriar la tubería.
15. Un método para fabricar una composición que comprende combinar:
- 10 a) de 45 a 75 partes en peso del componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_z/M_w menor que o igual a 3,5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante en la distribución de peso molecular, donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal es de 4,5 a 8 y el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular además se caracteriza por un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 1.000 kg/mol; y
- b) de 55 a 25 partes en peso del componente de bajo peso molecular que comprende un copolímero u homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
- 15 16. Un procedimiento para fabricar una película polimérica que comprende extruir una composición fluida de etileno, donde la composición comprende:
- 20 a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3,5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante en la distribución de peso molecular, donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura principal es de 4,5 a 8 y el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular además se caracteriza por un intervalo de peso molecular M_w de 300 a 1.000 kg/mol; y
- b) un componente de bajo peso molecular que comprende un copolímero u homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
- 25 17. Un método para fabricar la composición de la Reivindicación 1 que comprende polimerizar catalíticamente el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular en un único reactor de polimerización con un catalizador dual.
18. Un método para fabricar la composición de la Reivindicación 1 que comprende polimerizar catalíticamente el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular en reactores duales.
- 30 19. El método de la Reivindicación 18 donde los reactores duales se operan en serie o se operan en paralelo.

Figura 1

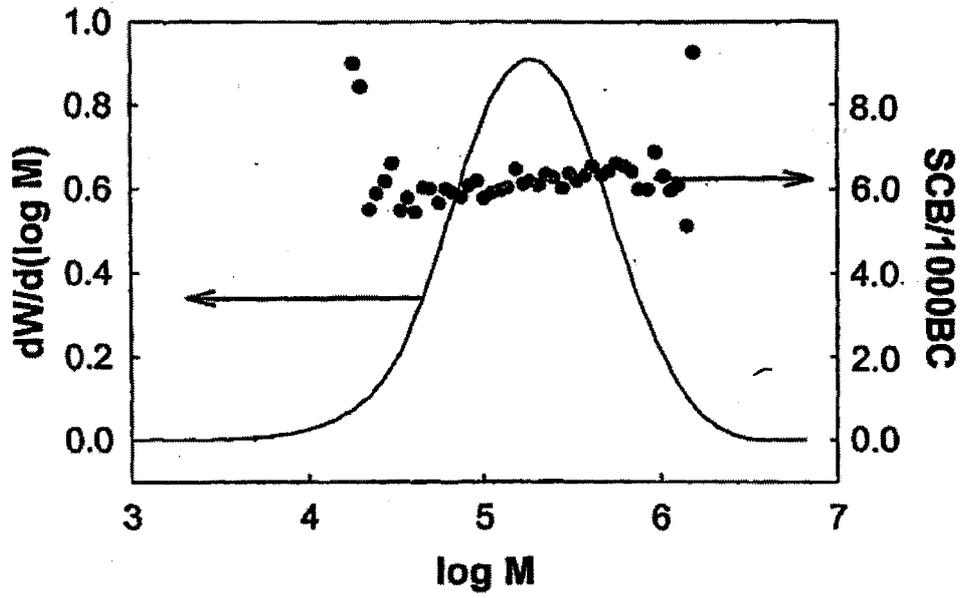


Figura2

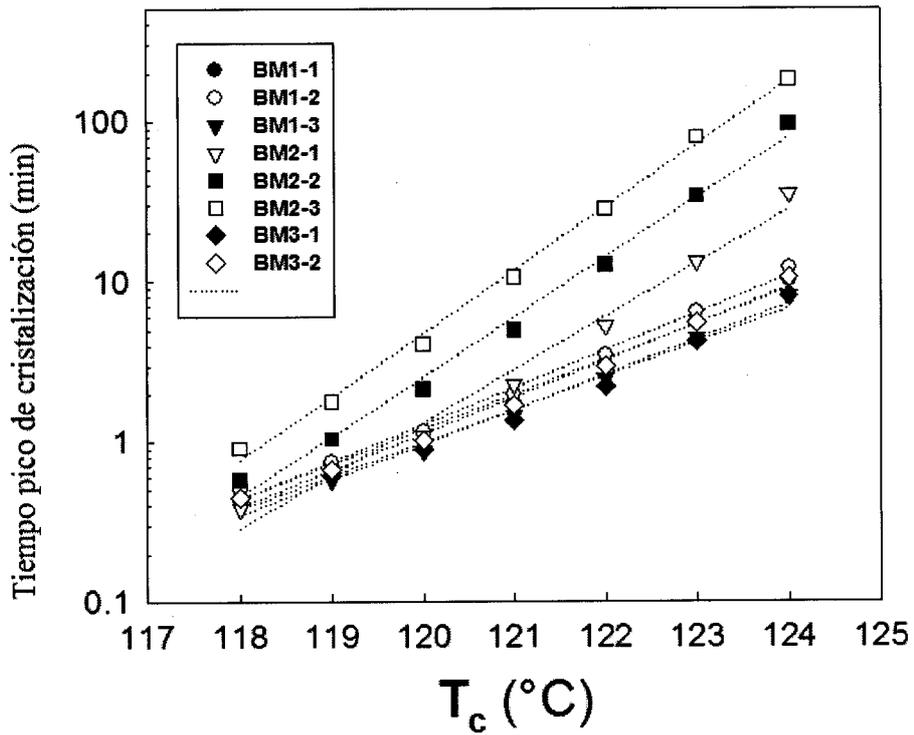


Figura 3

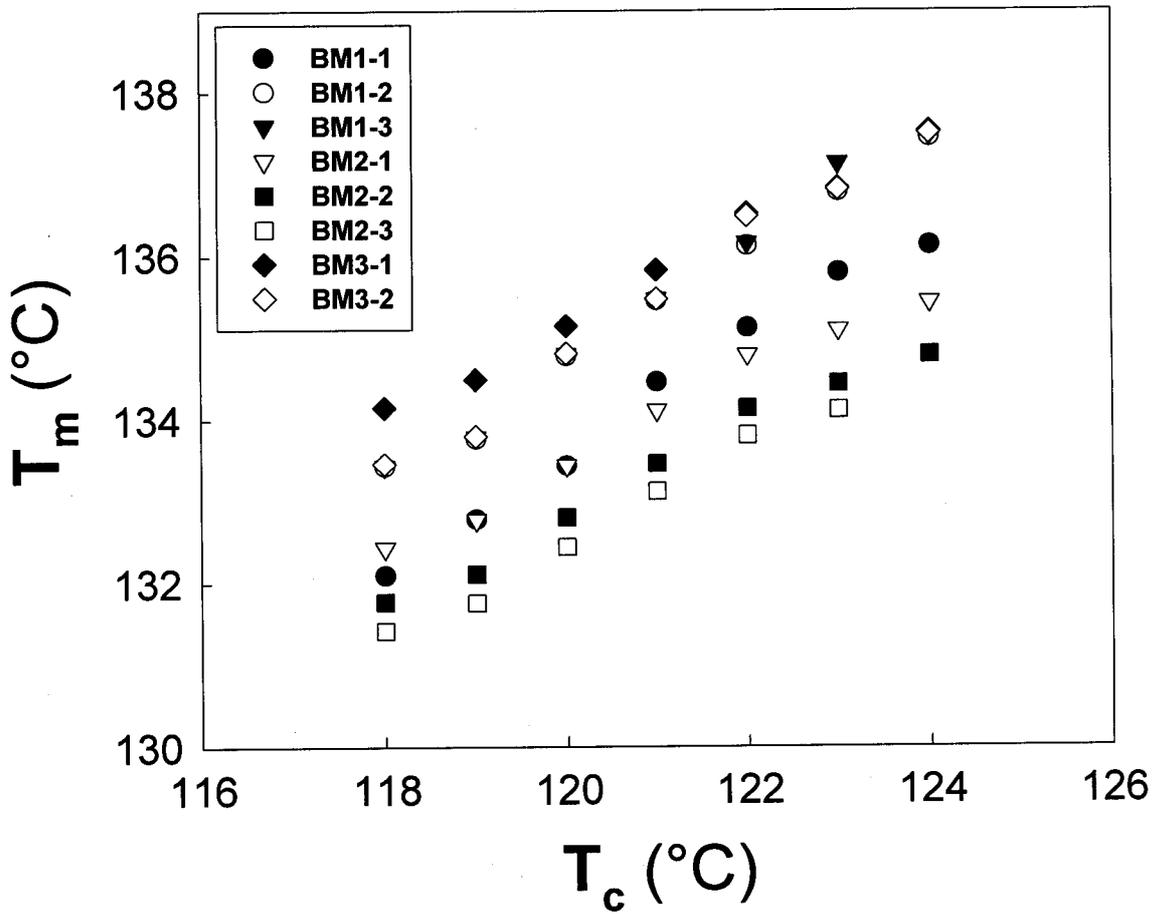
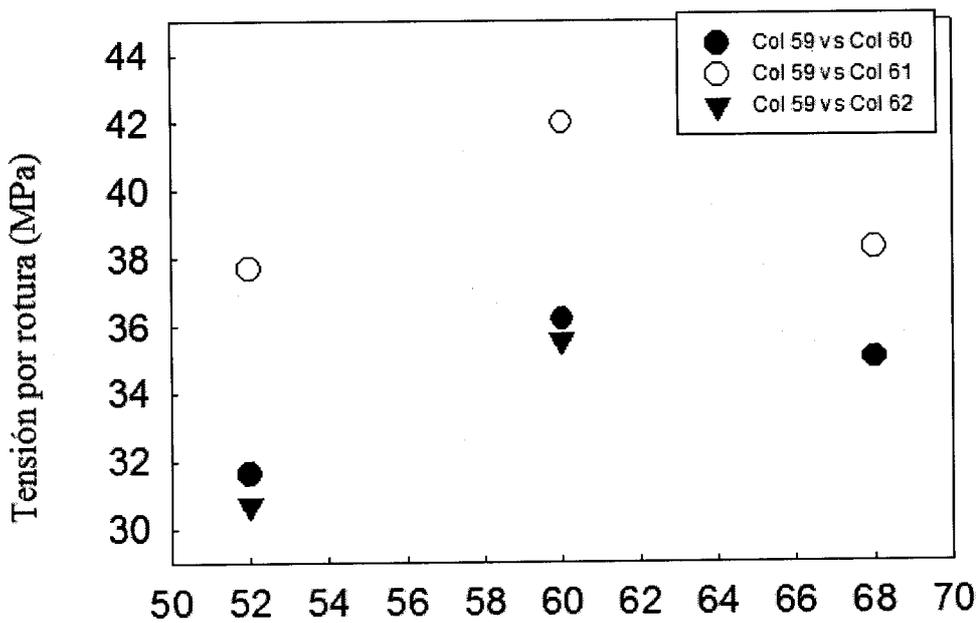


Figura 4



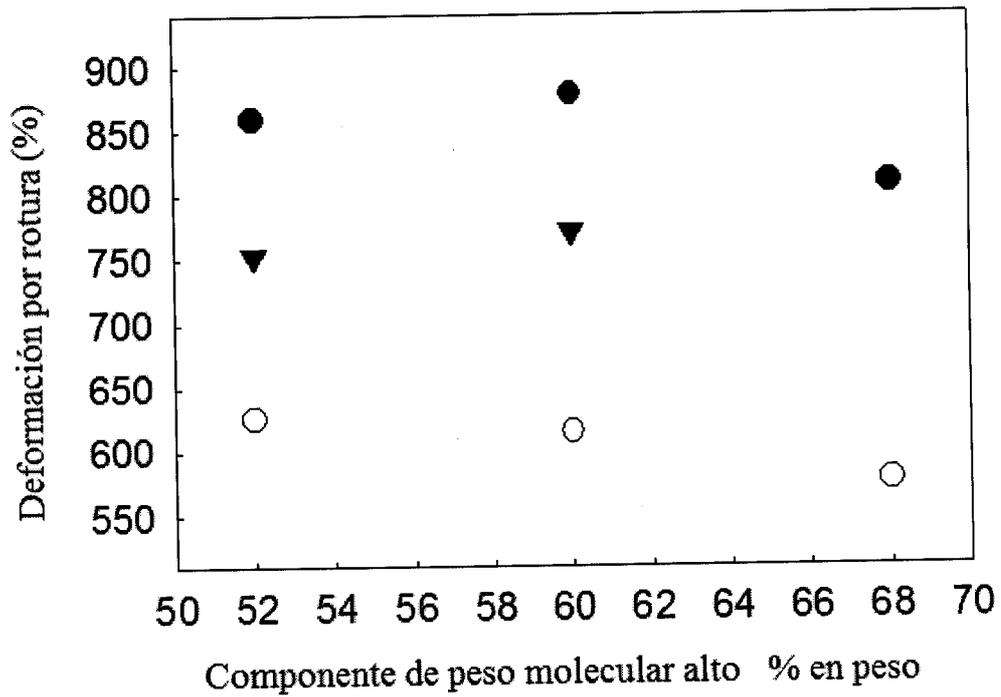


Figura 5

