



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 956**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08K 5/43** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05853539 .4**  
96 Fecha de presentación : **09.12.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1831303**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Composiciones de polietileno con reología modificada.**

30 Prioridad: **17.12.2004 US 637105 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.05.2010**

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**  
**Washington Street - 1790 Building**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es: **Michie, William J.;**  
**Hogan, Todd A.;**  
**Martinez, Felipe F.;**  
**Neubauer, Anthony C.;**  
**Costeux, Stéphane;**  
**Chang, Dane y**  
**Kapur, Mridula**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 339 956 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).

# ES 2 339 956 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno con reología modificada.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 60/637.105, presentada el 17 de diciembre de 2.004.

Esta invención se refiere al acoplamiento de polietilenos de resistencia a la fusión relativamente alta, más específicamente acoplamiento de polietilenos de resistencia a la fusión relativamente alta para uso en la conformación de tuberías, películas sopladas, láminas, cintas, fibras y artículos moldeados tales como artículos moldeados por compresión, moldeados por inyección y moldeados por soplado.

10 Las tuberías de polietileno son ligeras de peso, fáciles de manipular y no son corrosivas. Además, su rigidez es relativamente alta a fin de que se puedan poner bajo el suelo, aún su flexibilidad es tal que pueden seguir los contornos del suelo y adaptarse a los movimientos de la tierra. Debido a estas características ventajosas, la cantidad de tuberías de polietileno usada está aumentando rápidamente en estos últimos años.

Además de las características deseables anteriores, las tuberías de polietileno deberían tener: (1) suficiente resistencia al impacto para soportar los impactos dados en el momento en que se instalan y después de haber sido instaladas y (2) excelente durabilidad a largo plazo bajo presión de gas o agua (específicamente, resistencia al agrietamiento por tensión ambiental, crecimiento lento del agrietamiento, propagación rápida del agrietamiento y resistencia a la presión de fluencia interna). Además, en la fabricación de las tuberías, la resina de la tubería debe presentar una excelente resistencia al hundimiento a partir de la gravedad para la extrusión exitosa de tubería de paredes pesadas de gran diámetro, con mínima excentricidad del espesor de pared. Asimismo, se requiere que las resinas para película presenten un equilibrio mejorado de aptitud para ser extruídas, estabilidad de burbuja, resistencia al impacto de un punzón y FAR (Valoración del Aspecto de la Película, por sus siglas en inglés), al tiempo que se puedan extruir con éxito a todas las velocidades de línea requeridas comercialmente. Se requiere que las resinas para artículos moldeados por soplado proporcionen resistencia al hundimiento y un buen equilibrio de rigidez y ESCR (Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental, por sus siglas en inglés). Las láminas termoconformadas también requieren resinas que proporcionen buena resistencia al hundimiento y extensibilidad. Esas propiedades de las resinas también son deseables en otras aplicaciones.

Los homopolímeros y copolímeros de etileno de alto peso molecular (APM) presentan típicamente resistencia y propiedades mecánicas mejoradas, incluyendo alta resistencia a la tracción, resistencia al impacto y resistencia a la perforación. Sin embargo, asociadas con esos aumentos están las dificultades en la procesabilidad y la aptitud para ser extruídas de estas resinas de APM. Una solución para resolver este problema ha sido ampliar la distribución de peso molecular (DPM) del polietileno de APM. Un método para conseguir esto es por selección del catalizador, por ejemplo, se sabe que los catalizadores de cromo tienden a producir un producto con una distribución de peso molecular más amplia que los sistemas catalíticos tanto de Ziegler-Natta (Z-N) tradicionales como los basados en metalloceno más nuevos.

Otro método usado para superar las dificultades de la fabricación asociadas al polietileno de APM ha sido aumentar la DPM del polímero proporcionando una mezcla de un polímero de APM con un polímero de bajo peso molecular (BPM). El objetivo de tal formulación es mantener las excelentes propiedades mecánicas del polietileno de alto peso molecular, al tiempo que se proporcionan también mejoras en la procesabilidad, dando como resultado la aptitud mejorada para ser extruido del componente de menor peso molecular. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.458.911 y la patente de EE.UU. 2002/0042472 A1 describen una resina para película de polímero de etileno bimodal que comprende una mezcla polimérica, de un componente de BPM y un componente de APM. Se dice que las mezclas son capaces de conformarse en películas delgadas de alta resistencia.

50 Se han desarrollado composiciones de polímeros de alta resistencia a la fusión, que comprenden una mezcla de polietilenos de APM y BPM, que son adecuadas para uso en aplicaciones de tuberías y películas, como se describe en la patente de EE.UU. 2003/0065097. Aunque estas composiciones presentan altas resistencias a la fusión, aún son deseables viscosidades de fusión más altas a velocidades de cizallamiento muy bajas.

55 Se pueden conseguir viscosidades de fusión más altas por técnicas de modificación de la reología. Como se usa en la presente memoria, la terminología "modificación de la reología" significa cambio en la viscosidad de fusión de un polímero, cuando se determina por mediciones de la fluencia y espectroscopía dinámico - mecánica (DMS, por sus siglas en inglés). Preferiblemente aumenta la resistencia a la fusión o la viscosidad de fusión del polímero a bajas velocidades de cizallamiento, al tiempo que se mantiene la viscosidad del polímero a velocidades de cizallamiento altas. Así, el polímero modificado por reología presenta más resistencia al flujo por gravedad, hundimiento o estiramiento, durante la elongación de polímero fundido en condiciones de bajo cizallamiento (esto es, la viscosidad medida a un cizallamiento menor que 0,1 rad/s por DMS o mediciones de la fluencia) y no se sacrifica la salida en condiciones de alto cizallamiento (esto es, 10 rad/s y mayor). Se observa típicamente un aumento de la resistencia a la fusión cuando se introducen en un polímero especies de alto peso molecular, ramificaciones de cadena larga o estructuras similares.

## ES 2 339 956 T3

Frecuentemente se modifica la reología de las poliolefinas usando sustancias químicas no selectivas que implican radicales libres generados, por ejemplo, usando peróxidos o radiación muy energética. Sin embargo, las sustancias químicas que implican la generación de radicales libres a temperaturas elevadas también degradan el peso molecular por escisión de cadenas, especialmente en polímeros que contienen hidrógeno terciario, tales como copolímeros de poliestireno, polipropileno, polietileno, etc. Otra técnica para la modificación de la reología se consigue por acoplamiento de cadenas de polímeros juntas por medio de reacción con polisulfonil azidas, como se explica, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 6.143.829, la patente de EE.UU. 6.160.029, la patente de EE.UU. 6.359.073 y la patente de EE.UU. 6.379.623.

Una composición polimérica de resistencia a la fusión relativamente alta se acopla con una polisulfonil azida para obtener artículos con características de resistencia a la fusión más mejoradas. Esta nueva composición polimérica de alta resistencia a la fusión comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM, en la que la composición polimérica presenta sustancialmente un solo pico en una curva de Distribución de Espesor Laminar (LTD, por sus siglas en inglés) y un valor de PENT (Prueba de Entalla de Pennsylvania, por sus siglas en inglés) mayor que 1.000 horas, caracterizado por ASTM D-1473-97, a aproximadamente 80°C y aproximadamente 2,4 MPa. La nueva composición de resina, cuando se fabrica en forma de tubería satisface y excede de los requerimientos de PE 3408 y PE 100 de la industria. Se puede usar la nueva composición de resina como una sustitución directa (*drop-in*) de las resinas usadas en la actualidad en procesos de fabricación de tuberías convencionales y se puede conformar en todas las combinaciones de diámetro de tubería y espesor de pared, encontrados comúnmente en la industria. Cuando se fabrica la nueva resina en película, resulta una película de alta resistencia al impacto de un punzón (por el Método B de ASTM D-1709-03) con buena aptitud para ser extruída y estabilidad de burbuja, procesabilidad y alta valoración del aspecto de la película (FAR). Se pueden preparar artículos moldeados por soplado con propiedades mejoradas a partir de la nueva composición de resina debido a su combinación de alta resistencia a la fusión y resistencia al hundimiento (caracterizada por la viscosidad medida a una velocidad de cizallamiento menor que 0,1 rad/s por Espectroscopía Dinámico - Mecánica (DMS) o mediciones de la fluencia y excelente equilibrio entre rigidez (caracterizada por densidad, módulo de flexión y módulo secante del 2 por ciento por el Método B de ASTM D-790-03), ESCR (caracterizada por el Método B de ASTM D-1693-01) y resistencia al impacto (caracterizada por el Método A de ASTM D-256-03 y ASTM D-1822-99).

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición adecuada para tuberías, que comprende el producto de reacción de:

(a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y

(b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 por ciento en peso basado en el peso del polímero total y

en la que la primera composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD,

en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa,

en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  (190°C, 2,16 kg de peso, ASTM 1238-03) de 0,001 a 1,0 g/10 min,

en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  de 40 a 2.000 g/10 min.

Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición adecuada para películas sopladas, que comprende el producto de reacción de:

(a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y

(b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 por ciento en peso, basado en el peso del polímero total y

en la que la primera composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD,

en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa,

en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_{21}$  de 0,01 a 50 g/10 min,

en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  de 0,5 a 3.000 g/10 min.

## ES 2 339 956 T3

Según un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición adecuada para artículos moldeados por soplado, que comprende el producto de reacción de:

(a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de APM y

(b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 por ciento en peso, basado en el peso del polímero total y

en la que la primera composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa,

en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_{21}$  de 0,01 a 50 g/10 min y

en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida,  $I_2$  de 40 a 2.000 g/10 min.

En una realización, la composición presenta un valor de PENT mayor que 3.000 horas y preferiblemente mayor que 6.500 horas a aproximadamente 80°C y aproximadamente 3 MPa.

En otra realización, la composición presenta una densidad mayor que 0,940 g/cc, un peso molecular promedio que varía de 200.000 a 490.000 g/mol y una razón de caudales ( $I_{21}/I_5$ ) de 15 a 50.

En otra realización más, el componente de polietileno de APM incluye un comonómero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono y en particular alfa-olefinas alifáticas de 3 a 10 átomos de carbono. En otra realización, el contenido en comonómero varía desde más de 0 a 6,0 por ciento en peso, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 0 a 6,0 por ciento en peso.

En otra realización, el componente de polietileno de BPM incluye un comonómero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono y en particular alfa-olefinas alifáticas de 3 a 10 átomos de carbono. En otra realización más, el contenido en comonómero varía desde más de 0 a 3,0 por ciento en peso, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 0 a 3,0 por ciento en peso.

En otra realización, la primera composición es bimodal o multimodal, cuando se determina por GPC.

En otra realización, el componente de polietileno de APM comprende de 48 a 67 por ciento, en peso, del peso combinado del componente de APM y el componente de BPM. En otra realización más, el componente de polietileno de BPM comprende de 33 a 52 por ciento, en peso, del peso combinado del componente de APM y el componente de BPM.

En otra realización, la composición presenta las siguientes propiedades:

1) una densidad de al menos 0,94 g/cc, cuando se mide por el Método B de ASTM Método D-792-03;

2) un caudal de masa fundida ( $I_5$ ) de 0,2 a 1,5 g/10 min;

3) una razón de caudales ( $I_{21}/I_5$ ) de 20 a 50 y

4) una distribución de pesos moleculares,  $M_p/M_n$  de 15 a 40 y

en la que el componente de polietileno de APM comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; presenta una densidad de al menos 0,89 g/cc, cuando se mide por el Método B de ASTM D-792-03; presenta un caudal de masa fundida ( $I_2$ ) de 0,01 a 0,2 g/10 min y una razón de caudales ( $I_{21}/I_2$ ) de 20 a 65 y en la que el componente de polietileno de BPM comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; presenta una densidad de al menos 0,940 g/cc, cuando se mide por el Método B de ASTM D-792-03; presenta un caudal de masa fundida ( $I_2$ ) de 40 a 2.000 g/10 min y presenta una razón de caudales ( $I_{21}/I_2$ ) de 10 a 65.

En otra realización, la concentración de polisulfonil azida es hasta 200  $\mu\text{g/g}$  y más preferiblemente menor que 200  $\mu\text{g/g}$ .

La invención proporciona también composiciones que comprenden combinaciones de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

La invención proporciona también un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. Dicho artículo incluye, pero no se limita a, artículos moldeados por soplado, tuberías, películas, láminas y otros artículos.

## ES 2 339 956 T3

En una realización, la invención proporciona una tubería con un espesor de pared de hasta 4 pulgadas (10,2 cm) o más. En otra realización, la invención proporciona una tubería con un espesor de pared menor que 4 pulgadas (10,2 cm).

5 En otra realización, la invención proporciona una película preparada a partir de una composición que está acoplada con menos de 150  $\mu\text{g/g}$  de polisulfonil azida. En otra realización, la invención proporciona una película que presenta una mayor resistencia al impacto de un punzón, que una película hecha de una composición polimérica de otro modo idéntica, que carece de agente de acoplamiento. En otra realización, la invención proporciona una película que presenta una mayor estabilidad de burbuja transversal, que una película hecha de una composición polimérica,  
10 de otro modo idéntica, que carece de agente de acoplamiento. En otra realización más, la invención proporciona una película que presenta tanto una mayor resistencia al impacto de un punzón como una mayor estabilidad de burbuja transversal, que una película hecha de una composición polimérica de otro modo idéntica que carece de agente de acoplamiento.

15 En otra realización, la invención proporciona un artículo moldeado por soplado que presenta valores mayores de resistencia al impacto por tracción y al impacto Izod y valores de ESCR al menos iguales, que un artículo moldeado por soplado preparado a partir de una composición polimérica de otro modo idéntica que carece de agente de acoplamiento. En otra realización, el artículo moldeado por soplado es un bote, bidón o parte de automóviles.

20 La presente solicitud también describe un método para fabricar una tubería, que comprende:

- a) seleccionar una composición polimérica que tenga sustancialmente un solo pico en una curva LTD;
- b) acoplar la composición polimérica con una polisulfonil azida y
- 25 c) extruir la composición polimérica para conformar la tubería.

La presente solicitud también describe un método para mejorar el comportamiento de fluencia de una resina, comprendiendo el método hacer reaccionar una polisulfonil azida con una composición que comprende un componente  
30 de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y en el que la composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD y en el que la composición que ha reaccionado presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa. En otra realización de este método, la composición, después de la reacción de acoplamiento, presenta una viscosidad de fusión, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, esto es 2 veces mayor que una viscosidad de fusión de la composición de resina polimérica a la misma velocidad  
35 de cizallamiento. En otra realización más de este método, la composición, después de la reacción de acoplamiento, presenta una viscosidad de fusión, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, esto es 5 veces mayor que una viscosidad de fusión de la composición de resina polimérica a la misma velocidad de cizallamiento. En otra realización más de este método, la composición, después de la reacción de acoplamiento, presenta una viscosidad de fusión, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, esto es 10 veces o más, mayor que una viscosidad de fusión  
40 de la composición de resina polimérica a la misma velocidad de cizallamiento.

La presente solicitud describe también una composición, que comprende el producto de reacción de:

- 45 (a) una primera composición que comprende un componente de polietileno preparado en presencia de un sistema catalítico a base de cromo y
- (b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida.

50 En una realización de esta composición, el componente de polietileno es unimodal, cuando se determina por GPC. En otra realización, el componente de polietileno presenta una densidad de 0,890 a 0,975 g/cc y preferiblemente una densidad de 0,930 a 0,960 g/cc. En otra realización más, el componente de polietileno presenta un MI2 de 0,01 a 20 g/10 min y más preferiblemente de 0,1 a 15 g/10 min. En otra realización, el componente de polietileno presenta un MI21 de 1 a 50 g/10 min y una MI21/MI2 de 4 a 200. En otra realización más, el componente de polietileno ha polimerizado en el mismo un comonómero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono  
55 y en particular alfa-olefinas alifáticas de 3 a 10 átomos de carbono. En otra realización, el comonómero se selecciona del grupo que consiste en: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno y más preferiblemente el comonómero se selecciona del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización de esta composición, la composición presenta un contenido en gel que es menor que el 10 por ciento, preferiblemente menor que el 5 por  
60 ciento, más preferiblemente menor que el 2 por ciento e incluso más preferiblemente menor que el 0,5 por ciento, cuando se mide según ASTM D 2765-90. En otra realización más, la composición se acopla con menos de 200  $\mu\text{g/g}$  de polisulfonil azida. La invención proporciona también composiciones que comprenden combinaciones de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria. La invención proporciona también artículos que comprenden al menos un componente formado a partir de tal composición, incluyendo, pero no limitándose a, láminas, tales como  
65 láminas termoconformadas, películas, tuberías, artículos moldeados por soplado y otros artículos. Dicha composición es especialmente adecuada para láminas termoconformadas.

## ES 2 339 956 T3

La Figura 1 representa perfiles de viscosidad a cizallamiento bajo de resinas inventivas y comparativas.

La Figura 2 representa perfiles de viscosidad a cizallamiento bajo de resinas inventivas y comparativas.

5 La Figura 3 representa perfiles de tan delta de resinas inventivas y comparativas.

Las realizaciones de la invención proporcionan una nueva composición de polietileno para hacer tuberías para agua, petróleo o gas y otros productos tales como lámina, película, cintas, fibras, tapas y cierres y artículos moldeados por procesos de moldeo, incluyendo moldeo por soplado, moldeo por compresión y moldeo por inyección.

10 Las realizaciones de la invención proporcionan un método para hacer tuberías para agua, petróleo o gas. El método incluye seleccionar una composición polimérica que tiene sustancialmente un solo pico en una curva LTD y extrusionar la composición para conformar una tubería.

15 La nueva composición comprende un componente polimérico de etileno de BPM y un componente polimérico de etileno de APM. Preferiblemente, el componente de BPM y el componente de APM cristalizan conjuntamente en la composición, de manera que presenta un solo pico o sustancialmente un solo pico en una curva LTD. El polímero de etileno para los componentes de BPM y de APM puede ser u homopolímeros o interpolímeros de etileno (o copolímeros). Preferiblemente, los dos componentes son interpolímeros (o copolímeros) de etileno de la misma composición o de composiciones diferentes (esto es, con los mismos comonómeros o diferentes). La bimodalidad de la DPM de la nueva composición se debe a la diferencia en el PM del componente de BPM y el componente de APM. Los componentes individuales presentan preferiblemente una DPM unimodal. Preferiblemente, los pesos moleculares de los componentes de BPM y APM, individualmente, son diferentes y distintos entre sí, de manera que cuando se mezclan la composición resultante presenta una distribución de peso molecular bimodal, total. También se pueden usar resinas de DPM multimodal.

20 Los comonómeros preferidos usados en los componentes de polietileno de la invención incluyen alfa-olefinas alifáticas de 3 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente alfa-olefinas alifáticas de 3 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente el comonómero se selecciona del grupo que consiste en: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los comonómeros preferidos en particular se seleccionan del grupo que consiste en: propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, el componente de polietileno también puede contener al menos un polieno, incluyendo pero no limitándose a, dienos conjugados y no conjugados.

25 Siempre que se describa un intervalo numérico con un límite inferior,  $R^I$  y un límite superior  $R^S$ , se describe específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo:  $R = R^I + k * (R^S - R^I)$ , en el que  $k$  es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por cien, con un incremento del 1 por ciento, es decir,  $k$  es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento o 100 por cien. Por otra parte, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números  $R$ , como se ha definido en lo anterior. Los intervalos numéricos para índices de fusión, densidad, peso molecular, número de átomos de carbono en una alfa-olefina y otras propiedades, se han descrito en la presente memoria.

30 La terminología “cantidad de acoplamiento”, como se usa en la presente memoria, se refiere a una cantidad de agente de acoplamiento que sea eficaz en el acoplamiento de cadenas de polímeros pero que no de como resultado la reticulación significativa del producto polimérico final, como es evidente por un contenido en gel muy bajo o nulo en el producto polimérico final.

35 La terminología “polímero” se usa en la presente memoria para indicar, un homopolímero, un interpolímero (o copolímero) o un terpolímero. La terminología “polímero” como se usa en la presente memoria, incluye interpolímeros, tales como, por ejemplo, los preparados por la copolimerización de etileno con una o más alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono o polipropileno con una o más alfa-olefinas de 4 a 10 átomos de carbono.

40 La terminología “interpolímero”, como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. La terminología genérica interpolímero incluye así copolímeros, empleada normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

45 La terminología “etileno/ $\alpha$ -olefina”, “interpolímero de etileno (o copolímero)” y terminologías similares, como se usa en la presente memoria, se refieren a un interpolímero a base de etileno que contiene al menos 50 por ciento en moles de etileno y uno o más comonómeros más.

50 La terminología “unimodal”, como se usa en la presente memoria, con referencia a la DPM total de ejemplos comparativos o con referencia a la DPM de un componente polimérico de la composición inventiva, significa que la DPM en una curva de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC, por sus siglas en inglés) no presenta sustancialmente componentes poliméricos múltiples esto es, ni existen formas de U invertida, hombros o colas ni son sustancialmente

## ES 2 339 956 T3

apreciables, en la curva de GPC. En otras palabras, el DOS (Grado de Separación, por sus siglas en inglés) es cero o sustancialmente próximo a cero.

5 La terminología “bimodal”, como se usa en la presente memoria, significa que la DPM en una curva de GPC presenta dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una forma de U invertida, hombro o cola, en relación con la DPM del otro componente polimérico.

10 La terminología “multimodal” como se usa en la presente memoria significa que la DPM en una curva de GPC presenta más de dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una forma de U invertida, hombro o cola, en relación con la DPM del otro componente polimérico.

15 La terminología “distinto”, como se usa como referencia a la DPM del componente de BPM y el componente de APM, significa que no hay solapamiento sustancial de las dos distribuciones de pesos moleculares correspondientes en la curva de GPC resultante. Esto es, cada distribución de peso molecular es suficientemente estrecha y sus pesos moleculares promedio son suficientemente diferentes, así que la DPM de ambos componentes presenta sustancialmente una línea de referencia en su lado de APM así como en su lado de BPM. En otras palabras, la DOS es al menos 1, preferiblemente al menos 2, 4, 5, 7, 9 ó 10.

20 La terminología LTD, usada en la presente memoria, se refiere a la distribución del espesor laminar,  $L_c$ , de un polímero.

25 La terminología “pico sustancialmente singular” se usa en la presente memoria con referencia a curvas LTD para querer decir que un pico no presenta sustancialmente dos o más picos. Pero un “sustancialmente solo pico” puede no seguir una distribución gaussiana, puede ser más ancho de lo que indicaría una distribución gaussiana o presentar un pico menos acusado que una distribución gaussiana. Algunos picos sustancialmente singulares pueden tener una cola en cualquier lado del pico. En algunas realizaciones, puede ser posible resolver matemáticamente “sustancialmente un solo pico” en una curva LTD en dos o más componentes por diversos métodos. En algunas realizaciones, “sustancialmente un solo pico” en una curva LTD sigue la ecuación:

30

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\% \quad (1),$$

35

40 donde  $P_i$  es un punto de la curva LTD con un valor para la fracción de porcentaje en peso entre el del valor más alto de la fracción en peso,  $P_H$ , de la traza de LTD y el punto más bajo  $P_L$ , con un valor de  $L_c$  entre el valor  $L_c$  de  $P_i$  y el valor  $L_c$  de  $P_H$ . En algunos casos, esta diferencia de porcentaje es menor que el 8 por ciento o menor que el 7 por ciento. En algunas realizaciones, sustancialmente un solo pico presenta una diferencia del 5 por ciento o menos o 2,5 por ciento o menos. Por supuesto en algunas realizaciones, no hay ningún punto  $P_L$  entre  $P_i$  y  $P_H$  así que la diferencia en porcentaje es cero.

45 Como se usa en la presente memoria, la terminología “modificación de la reología” significa cambio en la viscosidad de fusión de un polímero, cuando se determina por mediciones de la fluencia y DMS.

La terminología “precursor catalítico”, como se usa en la presente memoria, con referencia en particular a catalizadores de tipo magnesio/titanio, significa una mezcla que comprende compuestos de titanio y magnesio y un donador de electrones Base de Lewis.

50

La terminología “sustituido de manera inerte” se refiere a la sustitución con átomos o grupos que no interfieren indeseablemente con la(s) reacción(es) deseada(s) o las propiedades deseadas de los polímeros acoplados resultantes.

55 Para los fines de la presente descripción, el reactor, en que las condiciones son propicias para preparar un polímero de alto peso molecular, se conoce como el “reactor de alto peso molecular”. Alternativamente, el reactor, en que las condiciones son propicias para preparar un polímero de bajo peso molecular, se conoce como el “reactor de bajo peso molecular”.

60 La terminología “proceso de fusión” se usa para querer decir cualquier proceso en que se reblandezca o se funda el polímero, incluyendo pero no limitándose a, extrusión, peletización, soplado y fundición de película, termoconformado, formación de mezclas en forma fundida polimérica.

65 La terminología “extrusor” se usa en su más amplio significado para incluir dispositivos tales como un dispositivo que extruye gránulos o peletizador.

Las terminologías “mezcla” o “mezcla polimérica” o terminologías similares, como se usa en la presente memoria, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible. Dicha mezcla puede tener o

## ES 2 339 956 T3

no separación de fases. Tal mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de microscopía electrónica de transmisión.

Se midió la densidad de la resina por el método de desplazamiento de Arquímedes, Método B, ASTM D 792-03, en isopropanol. Se midieron muestras en 1 hora de moldeo, después de acondicionamiento en un baño de isopropanol a 23°C, durante 8 min., para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon por compresión las muestras de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a 45°C en la prensa con un enfriamiento continuo hasta que estuvo “frío al tacto”.

Se realizaron mediciones del caudal de masa fundida según ASTM D-1238-03, Condición 190°C/2,16 kg y Condición 190°C/5,0 kg, que se conocen como  $I_2$  e  $I_5$ , respectivamente. El caudal de masa fundida es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el caudal de masa fundida, aunque la relación no sea lineal. También se pueden realizar determinaciones del caudal de masa fundida con pesos incluso más altos, tal como de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190°C/10,0 kg y Condición 190°C/21,6 kg y se conocen como  $I_{10}$  e  $I_{21}$ , respectivamente. La Razón de Caudales (RC) es la razón de caudal de masa fundida ( $I_{21}$ ) a caudal de masa fundida ( $I_2$ ), a menos que se especifique de otro modo. Por ejemplo, en algunos casos la RC se puede expresar como  $I_{21}/I_5$ , especialmente para polímeros de peso molecular mayor.

Se determinó la cantidad de materiales finos poliméricos en una muestra dada usando el siguiente método: se añadieron 500 gramos de polímero a una serie de tamices estándar que consistían en los siguientes tamaños de malla US: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2.000  $\mu\text{m}$ , 1.000  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ ) y recipiente. Se usó un agitador Rotap o Gradex 2000 para separar las partículas. Los materiales que se hicieron pasar por el tamiz de malla 120 y se quedaron en el recipiente, se clasificaron como materiales finos. Se usa la media geométrica para calcular el tamaño medio de partícula (TMP).

Se determinó la densidad volumétrica del polímero usando ASTM D1895-96 (re-homologado 2.003).

Se obtuvo un valor de FAR comparando la película extruída con una serie de patrones de película de referencia, ambas a espesores de 1,5 milipulg. (38  $\mu\text{m}$ ) para la tubería y las resinas moldeadas por soplado. La resina para película se fabricó a un espesor de 1 milipulg. (25  $\mu\text{m}$ ) y se comparó con los patrones de película de 1,5 milipulg. (38  $\mu\text{m}$ ). Los patrones están disponibles en The Dow Chemical Company (Método de Ensayo PEG 510 FAR). Para todas las resinas excepto las resinas para película, se usó el siguiente método. Se estabiliza la resina previamente a la extrusión por mezclado cuidadoso de 0,10; 0,05 y 0,08 por ciento en peso, respectivamente, de los siguientes aditivos en la resina: estearato de calcio, estearato de cinc y un estabilizante fenólico, 3, 5-di-terc-butil-4 hidroxihidrocinnato de octadecilo, comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals bajo la denominación comercial Irganox 1076. Se usó un extrusor enfriado con aire, calentado mediante electricidad, MPM Custom Equipment, L/D 20:1, de 38 mm (1,5 pulg.) Modelo CE-150-20, con 7 zonas de calentamiento (3 cilindros, 1 entrada, 3 boquillas) para preparar las muestras de película. Una descripción del extrusor más detallada es como sigue:

Fabricante del Extrusor: MPM Polymer Systems, Inc.

Tipo: Low Boy [Línea Central de 610 mm (24 pulg.)]

Calentamiento: Controladores eléctricos a 425°C

Enfriamiento: Sólo en tolva (agua)

Velocidad: Variable

Fabricante del Tornillo: MPM Polymer Systems, Inc.

Tipo: tornillo de polietileno de baja densidad clásico 20:1 perforado a la mitad de la sección de transición.

Diámetro: 38 mm (1,5 pulg.)

L a D: 20/1

Fabricante de la Boquilla: MPM Polymer Systems, Inc.

Diámetro: 100 mm (4 pulg.)

Abertura: 30 milipulg. (0,762  $\mu\text{m}$ )

Tipo: Alimentación Lateral Profunda

## ES 2 339 956 T3

Fabricante del Ventilador: Buffalo Forge

Amortiguador de control del flujo de aire en la succión

5 Válvula de control del flujo de aire en la descarga

Motor: 1,5 hp (1.120 W), 2 velocidades

10 Cámara reguladora de aire entre ventilador y aire

Fabricante del Anillo de Aire: MPM Polymer Systems, Inc.

15 Diseño 708

Diámetro: 172 mm (6,75 pulg.) de D. I.

Tipo: Reborde ajustable

20 Altura de la Torre: 914 mm (36 pulg.)

Longitud de la Estructura de Hundimiento: 343 mm (13,5 pulg.)

25 Las condiciones de extrusión para el ensayo de FAR fueron como sigue:

Tornillo Neutro

30 Flujo Total del Agua de la Tolva

Temperaturas (°C)

Zona 1 210

35 Zona 2 210

Zona 3 210

40 Entrada 225

Adaptador 225

Zona 1 de la Boquilla 225

45 Zona 2 de la Boquilla 225

Malla, acero inoxidable, criba 40/40

Salida:

50 Velocidad del Tornillo 6,80 rad/s (65 rpm)

Razón de Soplado 2/1

55 Anchura Lámina Tubular Aplanada 12 pulg. (304,8 mm)

Altura de Helada 103 pulg. (254 mm)

60 Altura de la Torre 36 pulg. (914,4 mm)

Ensayo de Evaluación de la Película

Velocidad de los Rodillos Prensadores 254 pies/min (1,29 m/s)

65 Calibre de la Película 1,5 milipulg. (0,038  $\mu\text{m}$ )

Intervalo para el Calibre de la Película 1,3-1,7 milipulg. (33 - 43,2  $\mu\text{m}$ )

## ES 2 339 956 T3

Se puede ajustar la velocidad del tornillo para dar las proporciones de rendimiento apropiadas. Se midió la helada a partir del nivel inferior del anillo de aire. Se varió la velocidad de los rodillos prensadores hasta que se obtuvo un espesor de película de 1,5 milipulg. (38  $\mu\text{m}$ ). Se midió el espesor de película usando un reloj indicador Federal de acuerdo con ASTM D 374.

Después de que el extrusor hubiera alcanzado el equilibrio térmico y se estuviera produciendo una película uniforme, se tomó una muestra de película de 3 m de longitud. Las valoraciones se basaron en la peor sección vista de cada muestra. Esta valoración se basa en el nivel de geles observados en la película, una terminología general para una imperfección discreta en película de polietileno. Se pueden formar geles a partir de material de alto peso molecular o gasa clara o descolorida u otra contaminación extraña o contaminación cruzada de la resina. Los geles son el defecto más común que se encuentra en las películas y justifican una gran parte de la valoración de la película. Se observaron otros defectos pero normalmente no se incluyeron en el valor del aspecto de la película. Si es necesario, se hace referencia a una serie de patrones de película de alta densidad durante esta evaluación. Los valores dados están en incrementos de 10 unidades, variando de +50 (el mejor) a -50 (el peor).

Todos los resultados indicados en la presente memoria se generaron mediante un DSC Modelo Q1000 de TA Instruments, equipado con un accesorio para enfriamiento RMC (sistema de enfriamiento por refrigerador, por sus siglas en inglés) y un automuestreador. Se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min desde el principio hasta el fin. Se prensó la muestra en una película delgada usando una prensa a 175°C y una presión máxima de 1.500 psi (10,3 MPa) durante aproximadamente 15 segundos, después se enfrió con aire a temperatura ambiente a presión atmosférica. Después se cortaron aproximadamente 3 a 10 mg de material en un disco de 6 mm de diámetro usando un sacabocados para papel, se pesó al 0,001 mg más cercano, se puso en un recipiente de aluminio ligero (ca 50 mg) y después se encerró plegado. Se estudió el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperatura: Se calentó rápidamente la muestra a 180°C y se mantuvo isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. Se enfrió después la muestra a -40°C, a velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -40°C, durante 3 minutos. Se calentó después la muestra a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registraron las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

Una curva LTD se refiere a una gráfica del porcentaje en peso como una función del espesor laminar, Lc. Se puede encontrar información adicional en la patente de EE.UU. 4.981.760 y la patente de EE.UU. 2004/0034169 A1.

Se obtuvieron datos de LTD y se analizaron de la siguiente manera. Se cortaron directamente muestras de los productos fabricados de polietileno. Se tomaron muestras de DSC de la pared de la tubería, película o placas usadas para mediciones de PENT. También se pueden tomar muestras de los gránulos para lograr obtener una percepción del efecto de las condiciones de peletización sobre LTD. Si el proceso de fabricación no proporcionaba un perfil uniforme de enfriamiento/solidificación, se tomaron muestras de diferentes partes del producto para reflejar estas diferencias. Esto puede ser importante en tuberías extruídas, si se enfría la tubería del exterior al interior mediante agua fría, de manera que la velocidad de enfriamiento disminuya por lo tanto desde el exterior al interior de la pared de la tubería. Para reflejar estas diferencias, se tomaron al menos tres muestras desde el exterior, la capa media e interna de la pared de la tubería. Se analizaron aproximadamente 10 mg de muestra por DSC usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para comparar mejor las diferencias causadas por variables moleculares, se normalizó la historia de la solidificación de la muestra como sigue: Se recristalizó la muestra por fusión de la muestra en el soporte para muestras de DSC a 190°C y dejándola enfriar después a 30°C, a la velocidad de 20°C/min, para eliminar desfases en la curva DSC que se podía observar de otro modo debido a procesos previos de fabricación.

Se usó un procedimiento de tres etapas. Primero, se determinó la LTD en productos, tales como tuberías o película, por barrido de la muestra desde 30°C a 190°C, a la velocidad de calentamiento de 10°C/min. La característica de la LTD resultante está asociada tanto con las variables del material como con las condiciones del proceso. Se mantuvo la muestra a 190°C, durante 1 minuto, para relajar completamente las cadenas moleculares. Segundo, se enfrió la muestra a la velocidad de enfriamiento de 20°C/min de 190°C a 30°C, para permitir que la muestra recristalizara bajo condiciones controladas. La temperatura se mantuvo a 30°C, durante 1 minuto. Tercero, se calentó la muestra a una velocidad de 10°C/min para determinar la LTD en la muestra recristalizada. Esta LTD se usa para estudiar el efecto de las variables del material por eliminación de los factores de fabricación. Primero, se integró el pico de fusión DSC. Se registró la temperatura de fusión y el área parcial integrada, correspondiente del pico de fusión. Después se usó la temperatura de fusión para calcular el espesor laminar,  $l$ , de cristal de polietileno según la conocida ecuación de Thomson-Gibbs a partir del punto de fusión,  $T_f$ .

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta h_f} \right) \quad (1),$$

donde  $T_f^0$  es el punto de fusión de equilibrio de un cristal infinito,  $\sigma_e$  es la energía libre superficial del plano basal y  $\Delta h_f$ , es la entalpía de fusión por unidad de volumen. En *Die Makromolekulare Chemie*. 1.968, 113, 1-22, Illers

## ES 2 339 956 T3

y Hendus determinaron experimentalmente las constantes en la ecuación (1). Después se puede calcular el espesor laminar,  $L_c$  (nm), a partir del punto de fusión,  $T_f$  (K), como sigue:

$$L_c = \frac{0,62 - 414,2}{414,2 - T_f} \quad (2).$$

Para una temperatura de fusión dada a partir del pico de fusión de DSC, se obtuvo el espesor laminar correspondiente a partir de la ecuación (2). También se discuten distribuciones de espesor laminar en *Polymer*, vol. 38, número 23 (1.997) por Zhou, Hongi y Wilkes. Se usó el área parcial integrada del pico de fusión para calcular el porcentaje en peso diferenciado del cristal para un espesor laminar dado. Se asume que el área parcial,  $\Delta H_i$ , de un pico de fusión DSC es proporcional al porcentaje en peso del cristal laminar dentro de este área parcial. El porcentaje en peso diferenciado, porcentaje en peso, de la lámina al espesor  $L_{c,i}$  se determina por lo tanto por la ecuación (3), como sigue:

$$\% \text{ peso}(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i) / \Delta H_{\text{total}}}{d(L_c)} \quad (3).$$

La gráfica del porcentaje en peso del área parcial integrada como una función del espesor laminar da la curva LTD. Además, se puede usar el calor de fusión total del pico de fusión para determinar la cristalinidad. El proceso de análisis de los datos detallado se discute en lo siguiente. Se puede hacer análogo el análisis de la curva LTD, obtenida a partir del procedimiento descrito anteriormente, para el análisis de (DPM) o índice de polidispersidad (IPD), basado en el peso molecular medio ponderal ( $M_p$ ) y numérico ( $M_n$ ), se definen por lo tanto el espesor promedio,  $L_t$  y el número promedio,  $L_n$ , el espesor laminar por la ecuación (4) y (5), como sigue:

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \Delta H_i / \Delta H}{\sum_{i=1}^{\infty} \Delta H_i / \Delta H} \quad (4),$$

$$L_c = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5).$$

De manera similar al índice de polidispersidad ( $IPD = DPM = M_p/M_n$ ) que da información respecto a la distribución de pesos moleculares, se da por lo tanto el índice de dispersidad laminar, IDL, por la ecuación:

$$IDL = \frac{L_t}{L_n} \quad (6).$$

Así el IDL es una característica cuantitativa de la amplitud de la curva LTD.

Se usó el siguiente procedimiento para determinar la arquitectura molecular de diversas composiciones poliméricas. El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura 150°C Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo 2, Modelo 2040 de Precision Detectors

## ES 2 339 956 T3

(Amherst, MA). Se usó el ángulo de 15° en el detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La toma de datos se realizó usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema fue equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories.

5 Se hizo funcionar el compartimento del carrusel a 140°C y se hizo funcionar el compartimento de la columna a 150°C. Las columnas usadas fueron cuatro columnas Shodex HT 806M de 13 μm, 300 mm y una columna Shodex HT803M de 12 μm, 150 mm. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían 200 μg/g de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). Se purgaron las dos fuentes de disolvente con nitrógeno. Se agitaron las muestras de polietileno suavemente a 160°C, durante 4 horas. El volumen de inyección usado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 0,67 mililitros/minuto.

15 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno con una distribución de peso molecular estrecha, con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 g/mol, que estaban dispuestos en 6 mezclas “cóctel” con al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 g/mol y con 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Se barrieron primero las mezclas patrón estrechas y con el fin de disminuir el componente de mayor peso molecular, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación 8 (como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci Polym. Let.* 6, 621 (1.968)):

$$25 \quad M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (8),$$

donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,41 y B es igual a 1,0.

30 Se realizó la Propuesta Sistemática para la determinación de desplazamientos de multi-detector de un modo coherente con lo publicado por Balke, Mourey *et al.* (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Cap. 12, (1.992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Cap. 13, (1.992)), que optimiza los resultados logarítmicos del doble detector de Dow broad polystyrene 1.683 hasta los estrechos resultados de la calibración de la columna patrón a partir de la estrecha curva de calibración de patrones usando programas informáticos domésticos. Los datos de pesos moleculares para la determinación del desplazamiento se obtuvieron de un modo coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1.099 (1.948)) y Kratochvil (Kratochvil, p., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1.987)). La concentración total inyectada usada para la determinación del peso molecular se obtuvo del área de índice de refracción de la muestra y de la calibración del detector de índice de refracción a partir de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular, que se midió con referencia al patrón 1475 de homopolímero de polietileno NIST. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

45 El cálculo del peso molecular se realizó usando programas informáticos domésticos. El cálculo del peso molecular medio numérico, del peso molecular medio ponderal y del peso molecular medio z se hizo de acuerdo con las siguientes ecuaciones, asumiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción en peso. La señal del refractómetro, sustrayendo la línea base, puede substituirse directamente por la fracción en peso en las ecuaciones mostradas a continuación. Obsérvese que el peso molecular puede ser de la curva de calibración convencional o el peso molecular absoluto de la relación entre la dispersión de la luz y el refractómetro. Una estimación mejorada de peso molecular medio z, la señal de dispersión de la luz sustrayendo la línea base puede substituirse por el producto de peso molecular promedio ponderal y la fracción en peso en la ecuación (9) mostrada a continuación:

$$55 \quad \begin{array}{ll} \text{a) } \overline{M}_n = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} & \text{b) } \overline{M}_p = \frac{\sum (w_i \cdot M_i)}{\sum w_i} \\ \text{c) } \overline{M}_z = \frac{\sum (w_i \cdot M_i^2)}{\sum (w_i \cdot M_i)} & (9) \end{array}$$

65 La terminología “bimodal”, como se usa en la presente memoria, significa que la DPM en una curva de GPC presenta dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una U invertida, hombro o cola, en relación con la DPM del otro componente polimérico. Se puede desglosar una DPM bimodal en dos componentes: componente de BPM y componente de APM. Después del desglosamiento, se puede obtener la anchura del pico a la mitad de su máximo (WAHM, por sus siglas en inglés) y el peso molecular promedio ( $M_p$ ) de

cada componente. Después se puede calcular el grado de separación (DOS) entre los dos componentes mediante la ecuación 10, como sigue:

$$DOS = \frac{\log(M_p^H) - \log(M_p^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (10),$$

en la que  $M_p^H$  y  $M_p^L$  son el respectivo peso molecular promedio ponderal del componente de APM y el componente de BPM y  $WAHM^H$  y  $WAHM^L$  son las anchuras de pico respectivas a la mitad del máximo de la curva de distribución de peso molecular desglosada para el componente de APM y componente de BPM. La DOS para la nueva composición es 0,01 o mayor. En algunas realizaciones, DOS es mayor que 0,05; 0,1; 0,5 ó 0,8. Preferiblemente, DOS para los componentes bimodales es al menos 1 o mayor. Por ejemplo, DOS es al menos 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 ó 5,0. En algunas realizaciones, DOS está entre 5,0 y 100, entre 100 y 500 o entre 500 y 1.000. Se debería observar que la DOS puede ser cualquier número en el intervalo anterior. En otras realizaciones, DOS excede de 1.000.

En algunas realizaciones la bimodalidad de las distribuciones se caracteriza por la fracción en peso del pico de temperatura mayor en fraccionamiento por elución por aumento de la temperatura (típicamente abreviado como "TREF, por sus siglas en inglés") datos como se describe, por ejemplo, en Wild *et al.*, *Journal of Polymer Science. Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, pág. 441 (1.982), en la patente de EE.UU. 4.798.081 (Hazlitt *et al.*) o en la patente de EE.UU. 5.089.321 (Chum *et al.*). La fracción en peso correspondiente al pico de mayor temperatura se refiere como la fracción de alta densidad, puesto que contiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. La fracción restante se refiere, por lo tanto, como la fracción de ramificaciones de cadena corta (RCC), puesto que representa la fracción que contiene casi todas las ramificaciones de cadena corta inherentes al polímero. Esta fracción es también la fracción de densidad baja.

En el análisis por fraccionamiento analítico de la elución con aumento de la temperatura (como se describe en la patente de EE.UU. 4.798.081 y se abrevia en la presente memoria como "ATREF, por sus siglas en inglés"), se disuelve la composición que se tiene que analizar en un disolvente caliente adecuado (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno) y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo, granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura. La columna se equipó tanto con un detector infrarrojo como con un detector viscosímetro diferencial (DV, por sus siglas en inglés). Se genera entonces una curva o cromatograma de ATREF-DV eluyendo la muestra polimérica cristalizada de la columna, incrementando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (1,2,4 triclorobenceno). El método ATREF-DV se describe con más detalle en la patente internacional WO 99/14271. La patente internacional WO 99/14271 describe también una técnica de desglosamiento adecuada para composiciones de mezclas de polímeros multicomponentes. La curva ATREF se llama también con frecuencia distribución de ramificaciones de cadena corta (DRCC), dado que indica en qué grado de uniformidad está distribuido el comonomero (por ejemplo, hexeno) por toda la muestra, por que según disminuye la temperatura de elución, el contenido en comonomero aumenta. El detector de índices de refracción proporciona la información sobre la distribución de cadenas cortas y el detector del viscosímetro diferencial proporciona una estimación del peso molecular promedio viscosimétrico. Se puede encontrar una discusión de lo anterior en L. G. Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp.*, **45**, 25-37 (1.990).

Se midió el hinchamiento de la resina por el método Dow Lab Swell que consiste en medir el tiempo requerido por una hebra de polímero extruído para desplazarse a una distancia predeterminada de 230 mm. Para la medición se usó The Göttfert Rheograph 2003, con cilindro de 12 mm y equipado con una boquilla capilar de L/D 10. La medición se llevó a cabo a 190°C, a dos velocidades de cizallamiento fijadas, 300 s<sup>-1</sup> y 1.000 s<sup>-1</sup>, respectivamente. Cuanto más se hincha la resina más lentamente se desplaza el extremo libre de la hebra y más tiempo invierte en cubrir 230 mm. El hinchamiento se indica como valores a t300 y t1.000 (s).

Se moldeó por compresión la muestra en un disco por medición de la reología. Se prepararon los discos prensando las muestras en placas de 0,071 pulg. (1,8 mm) de espesor y que se cortaron con posterioridad en discos de 1 pulg. (25,4 mm). El procedimiento de moldeado por compresión fue como sigue: 365°F (185°C) durante 5 min, a 100 psi (689 kPa); 365°F (185°C) durante 3 min a 1.500 psi (10,3 MPa); enfriamiento a 27°F (15°C)/min a temperatura normal (aproximadamente 23°C).

Se midió la reología de la resina en el Reómetro ARES I (Sistema de Expansión Reométrico Avanzado). El ARES es un reómetro de tensión controlada. Un actuador rotatorio (servomotor) aplica deformación de cizalla en forma de tensión a una muestra. En respuesta, la muestra genera un par, que se mide a través del transductor. La tensión y el par se usaron para calcular propiedades dinámico - mecánicas, tales como el módulo y la viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se midieron en la masa fundida usando una instalación de placa paralela, a tensión constante (5 por ciento) y una temperatura constante (190°C) y como una función de frecuencia variable (0,01 a 500 s<sup>-1</sup>). Se determinaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), tan delta y viscosidad del complejo (eta\*) de la resina, usando el programa informático Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

La caracterización reológica de bajo cizallamiento se llevó a cabo en un Rheometrics SR5000 en modo de tensión controlada, usando una instalación fija de placas paralelas de 25 mm. Este tipo de geometría era preferible al cono y placa debido a que sólo requiere un mínimo de flujo de compresión durante la carga de la muestra, reduciendo de este modo las tensiones residuales.

## ES 2 339 956 T3

Se llevaron a cabo mediciones de fluencia a 170°C y 190°C. Después de poner a cero la abertura entre las placas paralelas, se aumentó la temperatura a 220°C para cargar las muestras (aproximadamente 5 min) para acelerar la relajación de tensiones normales y después se disminuyó a la temperatura de medición. Se realizó el ensayo de fluencia bajo una tensión de 20 Pa, que es el mejor compromiso para tener una buena relación señal a ruido (S/R), al tiempo que permanece en el régimen lineal (baja deformación). Se registró la deformación con el tiempo hasta 30.000 s o hasta que se estabilizó la viscosidad, indicando que se alcanzó el estado estacionario. Se determinó la viscosidad en estado estacionario usando la característica automática del programa informático Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8). Se hicieron varias repeticiones hasta que la desviación estándar en la viscosidad en estado estacionario disminuyó por debajo del 4 por ciento.

Se realizó un ensayo por Espectroscopía Dinámico - Mecánica (DMS), también denominada barrido de frecuencias, en modo de tensión controlada antes y después del primer barrido de fluencia para comprobar la degradación. Se varió la frecuencia angular desde 0,1 a 100 rad/s con una amplitud de tensión de 1.000 Pa, que corresponde a amplitudes de la deformación entre 0,1 por ciento (a 100 rad/s) y 10 por ciento (a 0,1 rad/s). Se concluyó que la estabilidad era buena. En barridos posteriores, el ensayo DMS sólo se realizó después del ensayo de fluencia para evitar introducir perturbaciones debido a la historia de cizallamiento.

El punto de la fluencia de los datos del estado estacionario, se combinó con la curva de viscosidad de DMS para extender el intervalo accesible de velocidades de cizallamiento a  $10^{-6}$  1/s y equipado con el modelo Carreau-Yasuda de 4 parámetros:

$$\eta = c_1(1 + (c_2 \dot{\gamma})^{c_3})^{(c_4 - 1)/c_3} \quad (11).$$

Habitualmente se usan antioxidantes, tales como Irgafos 168 e Irganox 1010, para proteger el polímero de una degradación térmica y/u oxidativa. Irganox 1010 es tetrakis ((3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato de metileno) disponible en Ciba Geigy Inc. Irgafos 168 es fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) disponible en Aldrich Chemical Company.

*Preparación de la Muestra:* Se pulverizaron gránulos de poliolefina usando un Triturador Retsch Modelo ZM100 equipado con un tamiz de 1,0 mm. El tamiz de 1,0 mm produjo partículas con un tamaño medio de 0,5 mm. Se enfriaron los gránulos y el triturador con nitrógeno líquido previamente a la trituración. Se pusieron aproximadamente 2 gramos de polímero en un vaso de poliestireno y se añadieron aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido para enfriar el polímero. Se vertieron aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido en el embudo del triturador para enfriar las partes mecánicas, seguido por verter el líquido y los gránulos del vaso de poliestireno en el triturador.

*Extracción:* Se extrajeron cinco gramos del polvo con 40 ml de disulfuro de carbono ( $C_2S$ ) por agitación con un agitador automático, durante 72 horas. Se tomaron cinco ml del extracto de la capa inferior transparente, clara, del extracto de  $CS_2$  y se secó bajo una corriente de nitrógeno seco fluyendo poco a poco. Se disolvió el residuo resultante en 5 ml de isopropanol con calentamiento suave en un baño de vapor, se enfrió y se filtró usando un filtro de jeringa de 0,2  $\mu m$  en un vial para muestras para HPLC y se analizó por HPLC según el siguiente procedimiento.

El instrumento de HPLC fue un HP 1090 disponible en Hewlett-Packard, Inc. con una columna Thermo Hypersil de Keystone Scientific. El empaque de la columna fue Waters Spherisorb ODS 2. El tamaño de la columna fue 150 x 4,6 mm, tamaño de poro  $8 \times 10^{-9}$  m (80 ångströms) y tamaño de partícula 3  $\mu m$ . El disolvente inicial fue una mezcla que consistía en 30 por ciento de agua y 70 por ciento de acetonitrilo. A los 10 minutos, se introdujo un 100 por cien de acetonitrilo, después a los 15 minutos, se introdujo una mezcla que consistía en 80 por ciento de acetonitrilo y 20 por ciento de isopropanol. El tiempo total de barrido fue 20 minutos a un caudal de 1 ml por minuto. Se controló la longitud de onda de 276 nm.

Se realizó calibración para cada aditivo preparando una concentración conocida del aditivo en isopropanol (aproximadamente 0,03 g por 100 ml). Para Irgafos 168 oxidado, se realizó la calibración por oxidación de una disolución patrón de isopropanol de Irgafos 168 con peróxido de hidrógeno en exceso durante 1 hora.

*Preparación de la Muestra:* Se pulverizaron gránulos de poliolefina usando un Triturador Retsch Modelo ZM100 equipado con un tamiz de 1,0 mm. El tamiz de 1,0 mm produjo partículas con un tamaño medio de 0,5 mm. Se enfriaron los gránulos y el triturador con nitrógeno líquido previamente a la trituración. Se pusieron aproximadamente 2 gramos de polímero en un vaso de poliestireno y se añadieron aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido para enfriar el polímero. Se vertieron aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido en el embudo del triturador para enfriar las partes mecánicas, seguido por el vertido del líquido y los gránulos del vaso de poliestireno en el triturador.

*Extracción:* Se usó un Extractor de Disolvente Acelerado (ASE, por sus siglas en inglés) Modelo 200 de Dionex con controlador de disolvente para extraer la bis-sulfonil azida (BSA) y un subproducto, 4,4'-dioxibencenosulfonamida (SA), del polímero en polvo. Se pusieron aproximadamente 0,5 g de polímero en polvo en un manguito de extracción (disponible en Dionex) y se cargó después el manguito aproximadamente  $\frac{3}{4}$  hasta la parte superior con pequeñas perlas de vidrio. Se agitó el contenido y se puso el manguito en una celda de 11 ml en el ASE. Las condiciones del ASE fueron como sigue: presión de 1.500 psi (10,3 MPa), 120°C, precalentamiento fijado en un minuto, tiempo estático

## ES 2 339 956 T3

fijado en 5 minutos, volumen de descarga fijado en 150 por ciento, tiempo de purga fijado en 60 segundos, número de ciclos = 3, volumen de la celda = 11 ml, el volumen del vial de recogida fue 60 ml, el volumen de extracción fue de aproximadamente 30 ml. El disolvente consistió en una mezcla del 95 por ciento en peso de isopropanol y 5 por ciento en peso de ciclohexano.

5

Después de la extracción, se filtró inmediatamente el extracto con un filtro de jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$  (25 mm, CR PTFE disponible en Acrodisc), después se evaporó a sequedad bajo un flujo suave de nitrógeno seco. Se disolvió inmediatamente el residuo resultante en 0,5 ml de acetonitrilo seguido por 0,5 ml de agua nanopura. Esta técnica de disolución fue necesaria para permitir una buena forma del pico del SA en HPLC. Se filtró la disolución en un vial automuestreador de HPLC con un filtro de jeringa de 0,2  $\mu\text{m}$  (13 MM, LC13 PVDV disponible en Acrodisc). Es importante que el análisis por HPLC vaya inmediatamente después del procedimiento de extracción para minimizar la descomposición de la BSA.

10

Las condiciones para el análisis para BSA y SA por HPLC fueron como sigue:

15

Bomba Cuaternaria Agilent 1100

Fase Móvil A: Agua

20

B: Metanol C: ausente

D: Acetonitrilo

Programa de Gradientes

25

Tiempo (min)	% de A	% de B	% de C	% de D	Caudal (ml/min)
0,0	58	2	0	40	0,75
1,0	58	2	0	40	0,75
2,0	40	20	0	40	0,75
9,0	40	20	0	40	0,75
9,1	2	2	0	96	0,75

30

35

40

45

Tiempo de Detención: 15 min

Tiempo Posterior: 10 min

50

Columna: Zorbax SB-Fenilo

Longitud: 15 cm

55

Diámetro: 3,0 mm

Diámetro del Empaque: 3,5  $\mu\text{m}$

Automuestreador: Automuestreador Agilent 1100 con Volumen de Inyección = 10  $\mu\text{l}$

60

Detector: Detector de Absorbancia UV/Vis Agilent 1100 DAD

Longitud de Onda: 254 nm

65

Adquisición de Datos: Agilent Chemstation

Anchura de Pico Inicial: 0,087 min

## ES 2 339 956 T3

Se realizó la verificación del pico como BSA por comparación del tiempo de retención de la muestra, una muestra a la que se ha añadido BSA y un patrón conocido. El límite de detección estimado fue de 50 partes por billón, ppb, ng/g. Los niveles de BSA se midieron entre 2 y 20 partes por millón, ppm,  $\mu\text{g/g}$ , con una precisión de desviación estándar relativa (DER) de aproximadamente 10 por ciento.

5 El nivel del agente de acoplamiento de la sulfonil azida en la resina de polietileno se determinó indirectamente por medición del azufre total en el polímero usando fluorescencia de rayos-X de dispersión por longitud de onda (XRF, por sus siglas en inglés). Las resinas con niveles variables de azida se caracterizaron por el azufre total usando análisis de parámetros fundamentales por XRF. Se calibró el programa informático de los parámetros fundamentales usando  
10 azufre trazable a NIST en patrones de petróleo. A partir de estas resinas de polietileno caracterizadas, se generó una curva de calibración lineal en el espectrómetro de rayos-X cubriendo un intervalo de 10 a 42 ppm de azufre. Previamente a la caracterización y al análisis desconocido, se moldearon 10 g de resina en placas de 50 mm, usando una prensa para placas o equivalente a temperatura suficiente para fundir el polímero. Se evaluó la precisión en días separados con un porcentaje de DER de 1,67 y un intervalo de confianza estimado del 95 por ciento de 0,763 para un  
15 único valor.

El análisis de Al y Ti en polietileno y polipropileno se puede determinar o por fluorescencia de rayos-X (XRF) o por emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés). Cualquier técnica da resultados comparables a niveles por encima de 10  $\mu\text{g/g}$  para Al y 1  $\mu\text{g/g}$  para Ti, pero a niveles por debajo de estas concentraciones se prefiere el análisis por ICP. Para análisis por XRF, se moldearon 10 g de polímero en placas de 50 mm usando una prensa para placas o equivalente a temperatura suficiente para fundir el polímero. Los patrones poliméricos que se han caracterizado por análisis de ICP se usan para calibrar el espectrómetro XRF de dispersión por longitud de onda. Para análisis por ICP, se calcinaron 4 g de polímero en ácido sulfúrico a 500°C, en un horno de mufla y se digirió el residuo en agua regia caliente. Después de dilución para 20 g, se realizó análisis por  
20 ICP. El ICP se calibró usando patrones acuosos trazables a NIST. La desviación estándar relativa o precisión (porcentaje de DER) para Al y Ti por análisis de XRF e ICP es típicamente menor que 5 por ciento, dependiendo de la concentración. El límite de cuantificación para Al y Ti por análisis de ICP usando la preparación indicada en líneas generales anteriormente es 0,25  $\mu\text{g/g}$ , pero puede disminuirse por incremento del peso de polímero usado en el  
25 procedimiento.

30 Se midió la temperatura de fragilidad según el Procedimiento A de ASTM D-746 usando una Máquina para Ensayo de Punto de Fragilidad Tinius Olsen con la muestra de Tipo 1 para la instalación fija de tipo A, reforzada con par por la Nota 8. El medio de transferencia de calor fue metanol o isopropanol.

35 Se midió la Estabilidad Térmica según ASTM D-3350-02 por una técnica de DSC. La Estabilidad Térmica también se denomina Tiempo de Inducción de Oxidación con el tiempo para fractura medido a 210°C.

Se determinó el Índice de Resistencia Mínima requerida (RMR) de acuerdo con ISO 9080 usando una muestra de tubería de 1 pulgada con relación de dimensiones patrón (RDP = diámetro/espesor mínimo de pared) = 11. Se cerró herméticamente la muestra de tubería con presión interna conocida y se sumergió en un baño de agua a la temperatura especificada.  
40

Se caracterizó la rigidez de la resina por medición del Módulo de Flexión a deformación del 5 por ciento y Módulo Secante al 1 por ciento y deformación del 2 por ciento y una velocidad de ensayo de 0,5 pulg/min (13 mm/min) por el Método B de ASTM D 790-99. Se moldearon por compresión las muestras según ASTM D-4703-00, Anexo 1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta “frío al tacto”.  
45

50 La resistencia de tensión a la fluencia y la elongación a la rotura se midieron según ASTM D-638-03. Se realizaron ambas mediciones a 23°C en muestras de tipo IV rígidas, que se moldearon por compresión por ASTM D 4703-00, Anexo A-1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta “frío al tacto”.  
55

Se midió la propagación rápida del agrietamiento de acuerdo con ASTM F-2231-02a usando una muestra moldeada por compresión por ASTM F-1473-01, excepto que el espesor fue de 2 mm y la profundidad de la entalla fue de 1,5 mm. La temperatura en la máquina para ensayos fue de 23°C.

60 El Ensayo de Entalla de Pennsylvania (PENT, por sus siglas en inglés), un ensayo de crecimiento lento del agrietamiento, se realizó siguiendo el procedimiento descrito por ASTM F-1473-97 a 80°C y 2,4 MPa, a menos que se especifique lo contrario. En el método PENT, se expone una única muestra para ensayo de entalla del borde a una carga constante en una estufa bajo una temperatura controlada. El tiempo para la fractura se puede medir con un contador de tiempo y la velocidad de fractura se puede medir con un microscopio o un reloj indicador. La profundidad de la entalla es en general aproximadamente 35 por ciento del espesor de la muestra. La anchura de la entalla puede variar de 15 a 25 mm y los surcos laterales pueden variar de 0,5 a 1,0 mm, dependiendo de la anchura de la muestra.  
65

## ES 2 339 956 T3

En el ensayo PENT, se hace una entalla en la muestra por presión de una cuchilla nueva en la muestra a una velocidad menor que 0,25 mm/min. A velocidades menores que 0,25 mm/min se evita dañar el extremo de la entalla y aún se proporciona un tiempo de entallado razonablemente breve. A velocidades de entallado mayores que aproximadamente 525  $\mu\text{m}/\text{min}$ , el tiempo de fractura aumenta significativamente. Las velocidades de entallado para los surcos laterales no son particularmente importantes. El aparato debería asegurar que la entalla y los surcos laterales sean coplanares.

Durante el ensayo, se debería tener cuidado de asegurar que se disponen apropiadamente las fijaciones de las muestras. Con ese fin, las fijaciones deberían estar alineadas y centradas con respecto al eje longitudinal de la muestra. Durante la fijación la entalla no debería ser activada por la flexión o el retorcimiento de la muestra. Se puede usar una plantilla para el alineamiento para ayudar a la fijación de la muestra adecuadamente, alinear las fijaciones y evitar la flexión o retorcimiento de la muestra. Además, las fijaciones deberían tener caras dentadas para evitar el resbalamiento y los extremos de las fijaciones deberían estar a al menos 10 mm desde la entalla.

El aparato de ensayo puede ser un dispositivo de carga directa o un dispositivo de carga de palanca. Se ha encontrado que es muy útil una relación 5:1 de palanca. Las fijaciones pueden estar unidas a la máquina de carga por trabas que tengan una acción universal de la que la aplicada a carga es tensión neta. La tensión aplicada está basada en el área transversal no entallada. El valor de la tensión aplicada depende de la temperatura de ensayo. El valor recomendado es el que produce la fractura brutal tan rápido como sea posible. Las tensiones mayores produjeron fractura dúctil y las tensiones menores prolongaron el tiempo de ensayo. Para muestras de polietileno, la tensión máxima para fractura por fragilidad, la tensión aplicada debería tener los valores de 5,6; 4,6; 4,2 y 2,4 MPa a temperaturas de 23, 42, 50, 80°C, respectivamente. En general, la tensión para fractura por fragilidad por crecimiento lento del agrietamiento debería ser menor que la mitad del límite de elasticidad a esa temperatura de ensayo particular. Se debería controlar la temperatura dentro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . No se recomienda que se ensaye polietileno por encima de 80°C, debido a que pueden tener lugar cambios morfológicos significativos durante el ensayo. Generalmente, dependiendo de la temperatura de ensayo, un cambio de 1°C en la temperatura anterior cambiará el tiempo para la fractura por 10 a 15 por ciento. Se modificó el ensayo PENT a 80°C para usar una tensión aplicada de 3,0 MPa en el ensayo de las muestras de tubería. Esto representa un ensayo más riguroso que la carga de tensión comúnmente aceptada.

La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de la resina (ESCR, por sus siglas en inglés) se midió por el Método B de ASTM-D 1693-01. Se moldearon las muestras según ASTM D 4703-00 Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta “frío al tacto”.

En este ensayo, la susceptibilidad de una resina a la fractura mecánica por agrietamiento se mide en condiciones de tensión constante y en presencia de un agente acelerador del agrietamiento tal como jabones, agentes humectantes, etc. Las mediciones se llevaron a cabo en muestras entalladas, en una disolución acuosa Igepal CO-630 (vendedor Rhone-Poulec, NJ) al 10 por ciento, en volumen, mantenida a 50°C. Se evaluaron diez muestras por medición. Se refiere el valor ESCR de la resina como  $F_{50}$ , el tiempo de fractura del 50 por ciento calculado a partir de la gráfica de probabilidad.

Se determinó la resistencia al *impacto Izod* (pie.lb/pulg.) para placas modeladas por compresión entalladas a 23°C y -40°C según el Método A de ASTM D 256-03, usando un dispositivo de Impacto Manual Tinius Olsen Izod con un péndulo de capacidad de 22,6 Newton metro (200 pulg-libra).

La medición del *Impacto por tracción* (pie lb/pulg<sup>2</sup>) se llevó a cabo por ASTM D 1822-99 con placas moldeadas por compresión de tipo SA, con pocos agujeros y trabas de 3/8 pulgadas (9,5 mm) de ancho, usando un Modelo 43-02 de Impacto por Tracción de Testing Machines Inc., con un péndulo de 2 pies libra (0,276 m kg) de capacidad.

Se prepararon placas moldeadas por compresión tanto de Izod como de Tracción por ASTM D 4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a aproximadamente 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta “frío al tacto”.

El ensayo de *resistencia al impacto de un punzón* se hizo según ASTM D 1709-04, Método A, por la técnica de escalera con el impacto de un punzón alrededor de la circunferencia de la muestra de película usando muestras de película con 0,5 milipulg. (13  $\mu\text{m}$ ) y 1,0 milipulg. (25  $\mu\text{m}$ ) de espesor. Se tomaron las muestras de una línea de película soplada después de al menos 3 min de soplado de la película con un reborde de la boquilla limpio para evitar marcas. Para evitar los efectos del envejecimiento se midió el impacto de un punzón en 1 hora después de que se hubieran tomado las muestras.

Se extrusionó la tubería en una línea de extrusión de L/D 24/1 de 2,5 pulg (63,5 mm) de Davis Standard, equipada con una boquilla de tubería para la fabricación de 1 pulgada (25,4 mm) nominal de tubería IPS (tamaño de tubería de hierro). Se premezcló la resina con una mezcla maestra de negro de carbón en un sistema alimentador/mezclador McQuire y se llevó con aire a un alimentador gravimétrico. El perfil de temperatura y todas las condiciones del procedimiento se dan en el ejemplo a continuación. Se empleó un método de conformación a vacío para conformar dimensionalmente la tubería. Se empleó un tanque de agua de enfriamiento adicional para solidificar completamente

## ES 2 339 956 T3

la tubería. Las temperaturas del agua de enfriamiento fueron de aproximadamente 10°C. Se usó un jalador a velocidad variable, que se hizo funcionar en condiciones de velocidad constante para el tamaño de tubería ensayado. Se cortó la tubería que salía en longitudes de 18 pulgadas (457,2 mm) para ensayo de rotura hidrostática.

5 Se midió la realización de rotura de la tubería según ASTM D 1598-99, ASTM D 2837-02, ISO 1167 e ISO 9080, a las temperaturas y los tiempos especificados en la Tabla 1.

10 Se midió la estabilidad de burbuja como la velocidad de la línea de película justo antes de la fractura en pie/min (m/s). Una velocidad de la línea de película más rápida, previa a la fractura, indica mayor estabilidad de burbuja. Se define la falta de estabilidad de burbuja como la incapacidad para controlar la burbuja y formar película con excelente uniformidad de calibre (espesor). Se mide la estabilidad de burbuja en la siguiente línea de película soplada, comercialmente disponible en HosBienawa Alpine Corporation bajo las siguientes condiciones:

Perfil del extrusor			
15	Zona 1 del Cilindro	390 °F	(199 °C)
	Zona 2 del Cilindro	400 °F	(204°C)
20	Fondo del Adaptador	400 °F	(204 °C)
	Vertical del	410 °F	(210 °C)
	Adaptador		
25	Boquilla del Fondo	410 °F	(210°C)
	Boquilla de en Medio	410 °F	(210 °C)
30	Boquilla Superior	410 °F	(210°C)
	Velocidad de Salida:	100 lb/h	(45,4 kg/h)
	Razón de soplado	4:1	
35	(RS)		
	Altura del cuello	32 pulg	(0,81 m)
40	Altura de helada	42 pulg	(1,07 m)
	Temperatura de	410°F	(210 °C)
	fusión:		
45	Anchura Aplanada	25,25 pulg	(0,64 m)
	Espesor de la	0,5 milipulg.	(13 µm)
50	Película		

### Descripción del equipo de película soplada

#### Sistema de extrusión estacionario Alpine HS50S

- 55 - extrusor de alimentación ranurado de L/D 21:1 de 50 mm
- mecanismo impulsor de CC de 60 HP (44.742 W)
- 60 - el extrusor tiene un cambiador de tamiz cilíndrico
- panel de control patrón con 9 controladores de temperatura RKC Alpine Die BF 10-25
- 65 - 12 diseños de espiral
- finalizar con inserto para hacer un diámetro de boquilla de 100 mm.

## ES 2 339 956 T3

### Anillo de Aire Alpine HK 300

- diseño de reborde único
- rebordes para el aire para un diámetro de boquilla de 100 mm
- ventilador de 7,5 HP (5.593 W) con mecanismo impulsor de CA de velocidad variable.

### Calibración de burbuja Iris Modelo KI 10-65

- Intervalo de anchura aplanada (AA) 7 a 39 pulg (0,178 a 0,991 m).

### Despegue Alpine Modelo A8

- estructura de hundimiento con guías laterales con listones de madera dura
- AA máxima: 31 pulg. (0,787 m)
- anchura de la cara del rodillo: 35 pulg. (0,889 m)
- velocidad máxima de despegue: 500 pies/min (2,54 m/s)
- 4 rodillos tensores.

### Bobinadora superficial Alpine Modelo WS8

- AA máxima: 31 pulg. (0,787 m)
- anchura de la cara del rodillo: 35 pulg. (0,889 m)
- velocidad máxima de la línea: 500 pies/min (2,54 m/s)
- cutover automático.

A menos que se indique de otro modo, se usó alimentación gravimétrica. Se comenzó el soplado y bobinado y se estableció a una velocidad de salida de 100 lb/h (45,4 kg/h) y bobinado a 82,5 pies/min (0,42 m/s) con una altura de cuello de 32,0 pulg. (0,81 m), con un valor de anchura de lámina tubular aplanada de 24,5 pulg. (0,622 m), produciéndose con una burbuja simétrica una película de aproximadamente 1,0 milipulg. (25  $\mu\text{m}$ ) de espesor. Se mantuvieron estas condiciones durante al menos 20 minutos, después de lo cual, se tomó una muestra de 10 pies (3,05 m) para valorar FAR, como se describió previamente. Después se incrementó la velocidad de estiramiento a 165 pies/min (0,84 m/s), de manera que el espesor de la película disminuyera a 0,5 milipulg. (13  $\mu\text{m}$ ). Se tomó suficiente película en un rodillo, para evitar arrugas, para la toma de al menos 8 muestras de mediciones de resistencia al impacto de un punzón. Se mantuvieron tanto la altura de cuello como la anchura de lámina tubular aplanada. Se tomó la muestra después de al menos un tiempo de funcionamiento de 3 minutos, con un reborde de boquilla limpio para evitar marcas. Continuando con las condiciones de velocidad de salida de 100 lb/h (45,4 kg/h), velocidad de estiramiento de 165 pies/min (0,84 m/s), altura de cuello de 32,0 pulg. (0,81 m) y anchura de lámina tubular aplanada de 24,5 pulg. (0,622 m), espesor de película de 0,5 milipulg. (13  $\mu\text{m}$ ), en la burbuja soplada en el proceso se observa visualmente inestabilidad helicoidal u oscilación del diámetro de burbuja. Se registra el número de amperios requerido para el extrusor y la presión del extrusor, si se desea. Se considera una burbuja estable mientras no se observe ninguna de estas condiciones, incluso aunque se pueda observar alguna vibración de burbujas.

La inestabilidad helicoidal implica disminuir el diámetro en un patrón helicoidal alrededor de la burbuja. La oscilación del diámetro de burbuja implica alternar diámetros más grandes y más pequeños.

También se estudia la Estabilidad Vertical de la Burbuja. Además, se mide la estabilidad máxima de burbuja manteniendo una velocidad de salida de la extrusora constante de 100 lb/h (45,4 kg/h), mientras se incrementa la velocidad de estiramiento para disminuir el espesor de película hasta que la burbuja llega a ser inestable o se observa oscilación de la altura del cuello o aumento y disminución de la altura del cuello. Se incrementa la velocidad de estiramiento en incrementos de aproximadamente 10 pies/min (0,05 m/s), mientras se ajusta el ajuste del ventilador del anillo de aire para mantener la altura del cuello hasta que se observa oscilación vertical. La velocidad de estiramiento en el caso de que se registre oscilación de amplitud mayor que 4 pulgadas (100 mm) como el valor de la estabilidad vertical de la burbuja. Esto se registra en pies/min o m/s.

## ES 2 339 956 T3

5 Cuando es adecuado para las tuberías, el componente de APM presenta un caudal de masa fundida,  $I_2$  (190°C, 2,16 kg en peso, ASTM 1238-03) que varía de 0,001 a 1,0 g/por 10 min. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida  $I_2$  varía desde 0,01 a 0,2 g/por 10 min. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida es menor que o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente el componente se caracteriza como con un  $I_2$  de 0,001 a 0,1 g/10 min, más preferiblemente de 0,005 a 0,05 g/10 min, lo más preferiblemente de 0,0085 a 0,017 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,001 a 1,0 g/10 min de ( $I_2$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El caudal de masa fundida,  $I_{21}$ , (190°C, 21,6 kg en peso, ASTM 1238-03) puede estar en el intervalo desde 0,20 a 5,0 gramos por 10 minutos y está preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 4 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida varía desde 0,25 a 1,00 gramo por 10 minutos. En otras realizaciones más, el caudal de masa fundida varía desde 0,28 a 0,6 y en otras realizaciones, varía desde 0,3 a 0,5 gramos por 10 minutos. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,20 a 5,0 g/10 minutos de ( $I_{21}$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_2$ , del polímero puede estar en el intervalo de 20 a 65 y es preferiblemente de 22 a 50 y más preferiblemente de 23 a 40 y lo más preferiblemente de 23 a 35. Todos los valores individuales y subintervalos desde 20 a 65, ( $I_{21}/I_2$ ), están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

20 El  $M_p$  del componente de APM está en el intervalo de 100.000 a 600.000 g/mol (cuando se mide por Cromatografía de Permeación en Gel), más preferiblemente en el intervalo de 250.000 a 500.000 g/mol y lo más preferiblemente en el intervalo de 260.000 a 450.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos desde 100.000 a 600.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La  $M_p/M_n$  del componente de APM es preferiblemente relativamente estrecha. Esto es, preferiblemente la  $M_p/M_n$  del componente de APM es menor que 8, más preferiblemente menor que o igual a, 7,5, lo más preferiblemente en el intervalo de 3 a 7 y especialmente en el intervalo de desde 3,5 a 6,5. Todos los valores individuales y subintervalos desde 3 a 8, ( $M_p/M_n$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

25 El componente de APM presenta típicamente una densidad inferior que el componente de BPM, como se describe a continuación. La densidad del componente de APM varía en general desde 0,890 a 0,945 g/cc (ASTM 792-03), preferiblemente en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cc. En algunas realizaciones, la densidad varía desde 0,915 a 0,935 g/cc y más preferiblemente desde 0,920 a 0,932 g/cc y lo más preferiblemente desde 0,924 a 0,932 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,890 a 0,945 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

30 Cuando es adecuado para películas sopladas, el caudal de masa fundida,  $I_{21}$ , del componente polimérico de alto peso molecular está en el intervalo de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,2 a 12, más preferiblemente de 0,2 a 1 y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,01 a 50 g/10 min, ( $I_{21}$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_5$ , del polímero es ventajosamente al menos 6, preferiblemente al menos 7 y hasta preferiblemente 15, más preferiblemente hasta 12. El peso molecular,  $M_p$  (cuando se mide por Cromatografía de Permeación en Gel) de este polímero está ventajosamente en el intervalo de 135.000 a 445.000 g/mol y más preferiblemente de 200.000 a 440.000 y lo más preferiblemente de 250.000 a 435.000. Todos los valores individuales y subintervalos desde 135.000 a 445.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad del polímero es ventajosamente al menos 0,860 g/cc y está preferiblemente en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cc, más preferiblemente en el intervalo de 0,920 a 0,932 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,860 a 0,940 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

45 Cuando es adecuado para artículos moldeados por soplado, el caudal de masa fundida,  $I_{21}$ , del componente polimérico de alto peso molecular está ventajosamente en el intervalo de 0,01 a 50, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 12, más preferiblemente desde 0,1 a 1,0 gramo por 10 minutos y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 0,8 gramos por 10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,01 a 50 g/10 min, ( $I_{21}$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_2$ , del polímero puede estar en el intervalo de 20 a 65 y preferiblemente en el intervalo de 20 a 40. Todos los valores individuales y subintervalos desde 20 a 65 ( $I_{21}/I_2$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad del polímero es ventajosamente al menos 0,860 g/cc y está preferiblemente en el intervalo de 0,890 a 0,980 g/cc, más preferiblemente en el intervalo de 0,920 a 0,980 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,860 a 0,980 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

50 Cuando es adecuado para las tuberías, el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida,  $I_2$ , que varía preferiblemente de 40 a 2.000 g/10 min, preferiblemente este componente se caracteriza como con un caudal de masa fundida  $I_2$  de 80 a 1.200 g/10 min, más preferiblemente de 400 a 1.100 g/10 min y lo más preferiblemente de 600 a 1.000 g/10 min. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida está en el intervalo de 500 a 1.000 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 40 a 2.000 g/10 min, ( $I_2$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_2$ , de este polímero o copolímero, puede estar en el intervalo de 10 a 65 y es preferiblemente de 15 a 60 ó 20 a 50. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida es de 22 a 40. Todos los valores individuales y subintervalos desde 10 a 65, ( $I_{21}/I_2$ ), están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

## ES 2 339 956 T3

El  $M_p$  del componente de BPM es menor que 100.000 g/mol. Preferiblemente, el  $M_p$  del componente de BPM está en el intervalo de 10.000 a 40.000 y más preferiblemente en el intervalo de 15.000 a 35.000 g/mol. En algunas realizaciones, el  $M_p$  del componente de BPM varía desde 25.000 a 31.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos desde 10.000 a 40.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La  $M_p/M_n$  del componente de BPM es preferiblemente menor que 5, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,8 o de 2 a 4,6 y lo más preferiblemente en el intervalo de 3,2 a 4,5. En algunas realizaciones, la  $M_p/M_n$  varía desde 2,5 a 3,5 o de 2,7 a 3,1. Todos los valores individuales y subintervalos desde 1,5 a 5, ( $M_p/M_n$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

El componente de BPM es típicamente el componente de mayor densidad. La densidad del polímero o copolímero puede estar en el intervalo de 0,940 a 0,980 g/cc y está preferiblemente en el intervalo de 0,945 a 0,975 g/cc y más preferiblemente de 0,968 a 0,975 g/cc. En algunas realizaciones, la densidad del componente de BPM es de 0,955 a 0,965 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,940 a 0,980 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Se prefiere mantener el componente de BPM en la densidad más alta y maximizar así el delta o diferencia de densidades entre este componente y el componente de APM.

Cuando es adecuado para películas sopladas, el caudal de masa fundida,  $I_2$  del componente polimérico de bajo peso molecular está en el intervalo de 0,5 a 3.000 g/10 min, preferiblemente de 1 a 1.000 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,5 a 3.000 g/10 min ( $I_2$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_5$ , de este polímero puede estar en el intervalo de 5 a 25, preferiblemente de 6 a 12. Todos los valores individuales y subintervalos desde 5 a 25, ( $I_{21}/I_5$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El peso molecular,  $M_p$  (cuando se mide por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)) de este polímero, está generalmente en el intervalo de 15.800 a 55.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos desde 15.800 a 55.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad de este polímero es al menos 0,900 g/cc y es preferiblemente de 0,940 a 0,975 g/cc y lo más preferiblemente de 0,960 a 0,975 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,900 a 0,975 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Se prefiere mantener el componente de BPM a la densidad mayor y maximizar así el delta o la diferencia de densidades entre este componente y el componente de APM.

Cuando es adecuado para artículos moldeados por soplado, el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  que varía preferiblemente desde 40 a 2.000 g/10 min, preferiblemente este componente se caracteriza como con un caudal de masa fundida  $I_2$  de 100 a 1.500 g/10 min, más preferiblemente de 400 a 1.200 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 40 a 2.000 g/10 min, ( $I_2$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_2$ , de este polímero o copolímero, puede estar en el intervalo de 20 a 65 y es preferiblemente de 20 a 40. Todos los valores individuales y subintervalos desde 20 a 65, ( $I_{21}/I_2$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad del componente de BPM puede estar en el intervalo de 0,940 a 0,980 g/cc y está preferiblemente en el intervalo de 0,960 a 0,975 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,940 a 0,980 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Se prefiere mantener el componente de BPM en la densidad más alta y maximizar así el delta o la diferencia de densidades entre este componente y el componente de APM.

Cuando sea adecuado para tuberías, la mezcla o el producto final pueden presentar un caudal de masa fundida,  $I_5$ , (190°C, 5,0 kg) en el intervalo de 0,01 a 2,0 g/10 min y preferiblemente presenta un  $I_5$ , en el intervalo de 0,05 a 1,0 g/10 min. En algunas realizaciones, el  $I_5$  de la composición es de 0,1 a 0,9 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,5 g/10 min, más preferiblemente de 0,05 a 0,45 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,01 a 2,0 g/10 min ( $I_5$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El caudal de masa fundida  $I_{21}$  varía desde 2 a 50 g/10 min. En algunas realizaciones, la mezcla presenta un  $I_{21}$  en el intervalo de 3 a 20 g por 10 min, preferiblemente de 4 a 10 g por 10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 2 a 50 g/10 min ( $I_{21}$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_5$ , de la mezcla puede estar en el intervalo de 10 a 50 y está preferiblemente en el intervalo de 15 a 45 o en el intervalo de 20 a 42. Todos los valores individuales y subintervalos desde 10 a 50, ( $I_{21}/I_5$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

El peso molecular,  $M_p$ , de la mezcla está, en general, en el intervalo de 200.000 a 490.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos desde 200.000 a 490.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, la mezcla presenta una distribución de peso molecular bimodal, amplia. La amplia distribución de peso molecular se refleja en una razón  $M_p/M_n$  de 15 a 48, preferiblemente de 18 a 45 y lo más preferiblemente de 20 a 40. Todos los valores individuales y subintervalos desde 15 a 48 ( $M_p/M_n$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

La composición de polietileno también se caracteriza como con una densidad total mayor que o igual a, 0,940 g/cc, preferiblemente en el intervalo de 0,940 a 0,962 g/cc, más preferiblemente de 0,944 a 0,960 g/cc y lo más preferiblemente de 0,945 a 0,955 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,940 a 0,962 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

## ES 2 339 956 T3

La relación en peso de polímero o copolímero, preparado en el reactor de alto peso molecular, a polímero o copolímero, preparado en el reactor de bajo peso molecular se refiere como el “fraccionamiento” de la composición polimérica. En algunas realizaciones, el fraccionamiento de las composiciones poliméricas, descrito en la presente memoria, puede estar en el intervalo de 0,8:1 a 2,3:1 y está preferiblemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,9:1. El fraccionamiento óptimo es de 1,2:1 a 1,6:1. En algunas realizaciones, el fraccionamiento es de 1,0:1 a 2,0:1. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,8:1 a 2,3:1 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

El fraccionamiento también se puede reflejar esencialmente por el porcentaje en peso del componente de APM y el componente de BPM en la composición de la mezcla. El componente polimérico de APM puede estar presente en la composición de 0,5 a 99,5 por ciento, basado en el peso total del componente de APM y el componente de BPM. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,5 a 99,5 por ciento (componente de APM) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, la composición comprende de 65 a 35 por ciento en peso, más preferiblemente de 62 a 45 por ciento en peso del componente de etileno de APM. Asimismo, la composición polimérica puede comprender de 0,5 a 99,5 por ciento en peso del componente de BPM, basado en el peso total del componente de APM y el componente de BPM. En algunas realizaciones, la nueva composición comprende de 35 a 65 por ciento en peso, preferiblemente de 38 a 55 por ciento en peso de un componente homopolímero de etileno de alta densidad de BPM. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,5 a 99,5 por ciento (componente de BPM) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

Alternativamente, la nueva composición puede estar caracterizada como con razón  $M_{v1}/M_{v2}$  menor que o igual a, 0,8, preferiblemente menor que o igual a, 0,6, más preferiblemente menor que o igual a, 0,4, donde  $M_{v1}$  es el peso molecular promedio viscosimétrico del componente de alta densidad de BPM y  $M_{v2}$  es el peso molecular promedio viscosimétrico del componente polímero (o interpolímero) de APM, cuando se determina usando análisis ATREF-DV, como se describe con detalle en la patente internacional WO 99/14271. La patente internacional WO 99/14271 describe también una técnica de desglosamiento adecuada para composiciones de mezcla de polímeros multicomponente.

En una realización preferida, las composiciones inventivas no contienen un homopolímero de propileno o un interpolímero a base de propileno. Como se usa en la presente memoria, la terminología “interpolímero a base de propileno” se refiere a interpolímeros de propileno que contienen al menos 50 moles por cien propileno, polimerizado en los mismos.

En una realización adecuada para películas sopladas, la relación en peso de polímero (o copolímero) preparado en el reactor de alto peso molecular a polímero (o copolímero) preparado en el reactor de bajo peso molecular, puede estar en el intervalo de 30:70 a 70:30 y está preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40. Todos los valores individuales y subintervalos desde 30:70 a 70:30 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad de la mezcla puede ser al menos 0,940 g/cc y está preferiblemente en el intervalo de 0,945 a 0,960 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,945 a 0,960 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La mezcla o producto final, cuando se retira del segundo reactor, puede presentar un caudal de masa fundida,  $I_5$ , en el intervalo de 0,2 a 1,5 g/10 min, preferiblemente de 0,25 a 1,0 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,2 a 1,5 g/10 min, ( $I_5$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_5$ , está en el intervalo de 20 a 50, preferiblemente de 24 a 45. Todos los valores individuales y subintervalos desde 20 a 50, ( $I_{21}/I_5$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El peso molecular,  $M_p$  del producto final está, en general, en el intervalo de 90.000 a 420.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos desde 90.000 a 420.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La densidad volumétrica puede estar en el intervalo de 18 a 30 libras por pie cúbico y es preferiblemente mayor que 22 libras por pie cúbico (288, 481 y 352 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente). Todos los valores individuales y subintervalos desde 18 a 30 libras por pie cúbico se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La mezcla presenta una amplia distribución de peso molecular que, como se señala, puede caracterizarse como multimodal. La amplia distribución de peso molecular se refleja en una razón ( $M_p/M_n$ ) IPD de 15 a 48, preferiblemente de 18 a 45. Todos los valores individuales y subintervalos desde 15 a 48, ( $M_p/M_n$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

En una realización adecuada para artículos moldeados por soplado, la mezcla o producto final puede presentar un caudal de masa fundida,  $I_5$ , (190 C, 5,0 kg) en el intervalo de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 2,0 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,01 a 5,0 g/10 min ( $I_5$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El caudal de masa fundida,  $I_{21}$ , varía desde 2 a 60 g/10 min, preferiblemente de 3 a 40 g/10 min, más preferiblemente de 4 a 15 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 2 a 60 g/10 min ( $I_{21}$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La razón de caudales,  $I_{21}/I_5$ , de la mezcla puede estar en el intervalo de 10 a 50, preferiblemente en el intervalo de 15 a 48 o más preferiblemente en el intervalo de 15 a 42. Todos los valores individuales y subintervalos desde 10 a 50, ( $I_{21}/I_5$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La composición de resina también se caracteriza como que tiene una densidad total mayor que o igual a, 0,940 g/cc, preferiblemente en el intervalo de 0,940 a 0,980 g/cc, más preferiblemente de 0,950 a 0,975 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,940 a 0,980 g/cc se

## ES 2 339 956 T3

incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La composición comprende de 75 a 35 por ciento en peso, más preferiblemente de 70 a 40 por ciento en peso del componente de APM. Todos los valores individuales y los subintervalos de 75 a 35 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

5

En una realización, el componente de peso molecular alto y/o el componente de peso molecular bajo es un(os) interpolímeros(s) heterogéneamente ramificado(s), producido(s) típicamente por catalizadores de tipo Ziegler-Natta y que contiene una distribución no homogénea de comonomero entre las moléculas del interpolímero.

10

En otra realización, el componente de peso molecular alto y/o el componente de peso molecular bajo es un(os) interpolímero(s) o copolímero(s) de etileno lineal(es) homogéneamente ramificado(s) o sustancialmente lineal(es).

15

La terminología “polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales” representa polímeros que no tienen ramificación de cadena larga, como por ejemplo los polímeros de polietileno de baja densidad, lineales o los polímeros de polietileno de alta densidad, lineales, elaborados usando procesos de polimerización con distribución de ramificaciones uniforme (es decir, ramificados de forma homogénea) (por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 3.645.992 (Elston) y son aquéllos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada y en los que sustancialmente todas las moléculas interpoliméricas tienen la misma razón de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. Esto contrasta con interpolímeros heterogéneamente ramificados, producidos típicamente por catalizadores de tipo Ziegler-Natta y que contienen una distribución no homogénea de comonomero entre las moléculas del interpolímero. La terminología “polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales” no se refiere a polietileno ramificado de alta presión, que saben los expertos en la materia que tienen numerosas ramificaciones de cadena larga.

25

Se prefieren especialmente los copolímeros o interpolímeros de etileno sustancialmente lineales (denominados también como “los SLEP”). “Sustancialmente lineal” significa que un polímero tiene una cadena principal sustituida con desde 0,01 a tres ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en la cadena principal, preferiblemente desde 0,01 a una ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos y más preferiblemente desde 0,05 a una ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos.

30

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales de la presente invención se describen en la patente de EE.UU. N° 5.272.236 y en la patente de EE.UU. N° 5.278.272. Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales, útiles, son aquéllos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma razón de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales tienen también un solo pico de fusión, en vez de los polímeros de etileno lineales, ramificados heterogéneamente, que tienen dos o más picos de fusión.

35

40

En una realización, los interpolímeros de etileno tienen una distribución uniforme de comonomero, de manera que el contenido en comonomero de fracciones poliméricas, a través del intervalo de peso molecular del interpolímero, varía por menos de 10 por ciento en peso, preferiblemente menos de 8 por ciento en peso, más preferiblemente menos de 5 por ciento en peso e incluso más preferiblemente menos de 2 por ciento en peso.

45

Los SLEP se caracterizan por una distribución de peso molecular (DPM) estrecha y una distribución de ramificaciones de cadena corta (DRCC) estrecha y se pueden preparar como se describe en las patentes de EE.UU. 5.272.236 y 5.278.272. Los SLEP presentan propiedades físicas extraordinarias en virtud de su DPM estrecha y DRCC estrecha, junto con ramificaciones de cadena larga (RCL). En una realización, la DPM es de 1 a 5, preferiblemente de 1,5 a 4 y más preferiblemente de 2 a 3.

50

La patente de EE.UU. 5.272.236 (columna 5, línea 67 a columna 6, línea 28) describe la producción de SLEP mediante un proceso de polimerización controlada continua, usando al menos un reactor, pero se permiten múltiples reactores, a una temperatura de polimerización y presión suficiente para producir un SLEP con las propiedades deseadas. La polimerización tiene lugar preferiblemente mediante un proceso de polimerización en disolución a una temperatura de 20°C a 250°C, usando tecnología de catalizador de geometría restringida. Los catalizadores de geometría restringida, adecuados, se describen en la columna 6, línea 29 a columna 13, línea 50 de la patente de EE.UU. 5.272.236.

55

60

Un SLEP preferido tiene una serie de características distintas, una de las cuales es un contenido en etileno que está entre 20 y 90 por ciento en peso, más preferiblemente entre 30 y 89 por ciento en peso, comprendiendo el equilibrio uno o más comonomeros. El contenido en etileno y comonomero está basado en el peso de SLEP y se selecciona para conseguir un contenido de monómero total de 100 por cien en peso. Para longitudes de cadena de hasta seis átomos de carbono, el contenido en comonomero de SLEP se puede medir usando espectroscopía de RMN de C-13.

65

La composición polimérica del producto de la polimerización final se modifica reológicamente, también conocido como acoplada, por sulfonil azidas polifuncionales, como se describe en la patente de EE.UU. 6.521.306.

Para modificar la reología, también referido en la presente memoria como “acoplar”, la poli(sulfonil azida) se usa en una cantidad que modifique la reología, esto es una cantidad eficaz para aumentar la viscosidad a bajo ciza-

## ES 2 339 956 T3

llamamiento (a < 0,1 rad/s) del polímero, preferiblemente al menos 5 por ciento cuando se compara con el polímero del material de partida, pero menos de una cantidad de reticulación, esto es una cantidad suficiente para dar como resultado menos de 1 por ciento en peso de gel, cuando se mide por ASTM D 2765 - Procedimiento A. Aunque los expertos en la materia reconocerán que la cantidad de azida suficiente para aumentar la viscosidad a bajo cizallamiento y dar como resultado menos del 1 por ciento en peso de gel dependerá del peso molecular de la azida usada y del polímero; la cantidad es preferiblemente menor que 5 por ciento, más preferiblemente menor que 2 por ciento, lo más preferiblemente menor que 1 por ciento en peso de poli(sulfonil azida), basado en el peso total de polímero cuando la poli(sulfonil azida) tenga un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol. Para conseguir una modificación de la reología medible, la cantidad de poli(sulfonil azida) es al menos 0,0025 por ciento en peso, preferiblemente al menos 0,005 por ciento en peso, lo más preferiblemente al menos 0,01 por ciento en peso, basado en el polímero total.

El proceso de modificación de la reología del polímero se describe con más detalle más adelante en el texto.

Comparado con generaciones del pasado de materiales ASTM PE 3408 patrón industriales, las tuberías hechas de polímeros descritos en la presente memoria tienen valores de PENT de al menos 1.000 horas. Algunas tuberías tienen valores de PENT mayores que 5.000 horas y hasta 25.000 horas o más a 2,4 MPa. Las tuberías con un valor de PENT de 25.000 horas son 250 veces más resistentes al crecimiento lento del agrietamiento (CLA), cuando se compara con los requerimientos más rigurosos para tubería para gas en ASTM D2513-99. Algunas tuberías tienen valores de PENT mayores que 1.000 horas y hasta 11.000 horas, 15.000 horas o más a 3,0 MPa. Algunas tuberías hechas de polietileno descritas en la presente memoria, se clasifican como resinas PE 100, con duraciones de la vida extrapoladas de 100 años y validadas por ISO 9080-99 para duraciones de la vida de 250 años a 20°C. Las tuberías también presentan propiedades superiores de propagación rápida del agrietamiento en el ensayo S-4 para temperatura crítica, Tc y presión crítica, Pc. La Tc y Pc se determinan según ISO 13477. La realización de la propiedad de rotura (Tensión Requerida Clasificada), se enumera según el Instituto de Tuberías de Plástico (ITP), Informe Técnico TR-3, a 60 y 80°C, de al menos 6,3 y 4,0 MPa.

Como se demuestra en los Ejemplos, la composición polimérica acoplada presenta sorprendentemente alta viscosidad a cizallamiento muy bajo, esto es, condiciones de fluencia. Se puede conseguir un aumento de casi 10 veces en la viscosidad bajo fluencia sin que comprenda sustancialmente otro producto u otras características del proceso.

Los sistemas catalíticos de metal de transición típicos, que se pueden usar para preparar la mezcla, son sistemas catalíticos basados en magnesio/titanio, que se pueden ejemplificar por el sistema catalítico descrito en la patente de EE.UU. 4.302.565; sistemas catalíticos basados en vanadio, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 4.508.842; 5.332.793; 5.342.907 y 5.410.003 y un sistema catalítico de metaloceno, tal como los descritos en las patentes de EE.UU. 4.937.299; 5.317.036 y 5.527.752. También son útiles los sistemas catalíticos que usan óxidos de molibdeno sobre soportes de sílice-alúmina. Los sistemas catalíticos preferidos para preparar los componentes de las mezclas de esta invención, son sistemas catalíticos de Ziegler-Natta y sistemas catalíticos de metalocenos.

En algunas realizaciones, los catalizadores preferidos usados en el proceso para preparar las composiciones de la presente invención son del tipo magnesio/titanio. En particular, para las presentes polimerizaciones en fase gas, el catalizador está hecho de un precursor que comprende cloruros de magnesio y de titanio en un disolvente donador de electrones. Esta disolución o se deposita a menudo en un soporte catalítico poroso o se añade una carga, que en el secado por pulverización posterior, proporciona una resistencia mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas obtenidas mediante cualquiera de los métodos de soporte, a menudo son suspendidas en un diluyente produciéndose una mezcla de alta viscosidad, que después es usada como precursor catalítico. Se describen tipos de catalizadores ejemplares en la patente de EE.UU. 6.187.866 y la patente de EE.UU. 5.290.745. También se pueden usar los sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 6.511.935 y 6.248.831.

Preferiblemente, el precursor catalítico tiene la fórmula  $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ , en la que R es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' en el que R' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR es igual o diferente; X es de forma independiente cloro, bromo o yodo; DE es un donador de electrones; d va de 0,5 a 56; e es 0, 1 ó 2; f es de 2 a 116 y g es >2 y hasta  $1,5*d + 3$ . Se prepara a partir de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un donador de electrones.

El donador de electrones es una base orgánica de Lewis, líquida a temperaturas en el intervalo de 0°C a 200°C, en la que los compuestos de magnesio y titanio son solubles. Los compuestos donadores de electrones a veces se denominan también bases de Lewis. El donador de electrones puede ser un éster alquílico de un ácido carboxílico alifático o aromático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un alquil o cicloalquil éter o sus mezclas, teniendo cada donador de electrones de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos donadores de electrones, los preferidos son alquil y cicloalquil éteres que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril y alquil aril cetonas con 3 a 20 átomos de carbono y ésteres alquílicos, alcoxiésteres y alquilalcoxiésteres de ácidos alquil- y arilcarboxílicos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. El donador de electrones más preferido es el tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donadores de electrones adecuados son: formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, etil éter, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, etanol, 1-butanol, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano y propionato de etilo.

## ES 2 339 956 T3

Aunque se puede usar un gran exceso de donador de electrones inicialmente para proporcionar el producto de reacción de compuesto de titanio y donador de electrones, el precursor de catalizador final contiene de 1 a 20 moles de donador de electrones por mol de compuesto de titanio y preferiblemente de 1 a 10 moles de donador de electrones por mol de compuesto de titanio.

5 Puesto que el catalizador actuará como plantilla para el crecimiento del polímero, es esencial que el precursor catalítico se convierta en un sólido. También es esencial que el sólido resultante tenga el tamaño de partícula y la forma apropiadas para producir partículas poliméricas con una distribución de tamaños relativamente estrecha, con poca cantidad de materiales finos y con buenas características de fluidización. Aunque esta disolución de Base de Lewis, 10 compuestos de magnesio y de titanio puede estar impregnada en un soporte poroso y secada para formar un catalizador sólido; se prefiere que la disolución se convierta en un catalizador sólido mediante secado por pulverización. Cada uno de estos métodos forma por tanto un "precursor catalítico soportado".

15 El producto catalítico secado por pulverización se lleva entonces de forma preferente a una suspensión de aceite de parafina. La viscosidad del diluyente de la suspensión hidrocarbonada es suficientemente baja para que la suspensión pueda ser bombeada convenientemente a través del equipo de activación previa y finalmente al reactor del polimerización. El catalizador se alimenta usando un alimentador de catalizador en suspensión. Normalmente se usa una bomba de cavidad progresiva, tal como una bomba Moyno, en los sistemas de reacción comerciales, mientras que en sistemas de reacción de escala piloto se usa normalmente una bomba de jeringa de doble pistón, en la que los caudales de 20 de catalizador son menores que o iguales a 10 cm<sup>3</sup>/hora (2,78 x 10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup>/s) de suspensión.

También se alimenta un co-catalizador o activador, al reactor para efectuar la polimerización. Para alcanzar una activación plena se requiere la activación completa mediante un co-catalizador adicional. La activación plena normalmente tiene lugar en el reactor de polimerización, aunque también pueden emplearse las técnicas mostradas en la 25 patente europea EP 1.200.483.

Los co-catalizadores, que son agentes reductores, usados convencionalmente, están constituidos por compuestos de aluminio, aunque también es posible usar compuestos de litio, sodio y potasio, de metales alcalino-térreos, así como compuestos de otros metales térreos diferentes del aluminio. Normalmente, los compuestos son compuestos 30 hidruros, organometálicos o haluros. El butil litio y el dibutil magnesio son ejemplos de compuestos útiles diferentes del aluminio.

Un compuesto activador, que se utiliza generalmente con cualquiera de los precursores de catalizadores basados en titanio, puede tener la fórmula  $AlR_aX_bH_c$ , en la que X es de forma independiente cloro, bromo, yodo u OR; cada R 35 y R' es independientemente un radical hidrocarbonado alifático, saturado, con 1 a 14 átomos de carbono; b es de 0 a 1,5; c es 0 ó 1 y a+b+c=3. Los activadores preferidos incluyen mono y dicloruros de alquilaluminio, en los que cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los trialquilaluminios. Ejemplos son cloruro de dietilaluminio y tri-n-hexilaluminio. Se usan de 0,10 a 10 moles y preferiblemente de 0,15 a 2,5 moles de activador por mol de donador de 40 electrones. La razón molar de activador a titanio está en el intervalo de 1:1 a 10:1 y preferiblemente está en el intervalo de 2:1 a 5:1.

El cocatalizador de hidrocarbilaraluminio puede representarse mediante la fórmula  $R_3Al$  ó  $R_2AlX$ , en la que cada R es de forma independiente alquilo, cicloalquilo, arilo o hidrógeno; al menos un R es hidrocarbilo y dos o tres radicales R pueden unirse para formar una estructura heterocíclica. Cada R, que es un radical hidrocarbilo, puede tener de 1 a 45 20 átomos de carbono y tiene preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo. Ejemplos de compuestos de hidrocarbilaraluminio se indican a continuación: triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de di-isobutil-aluminio, hidruro de dihexilaluminio, di-isobutil-hexilaluminio, isobutil dihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio, tritolilaluminio, cloruro de 50 dibutilaluminio, cloruro de dietilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. Los compuestos de cocatalizadores también pueden servir como activadores y modificadores.

Los activadores se pueden añadir al precursor o antes y/o durante la polimerización. En un procedimiento, el precursor se activa completamente antes de la polimerización. En otro procedimiento, el precursor se activa parcialmente 55 antes de la polimerización y la activación se completa en el reactor. Cuando se usa un modificador en lugar de un activador, los modificadores se disuelven normalmente en un disolvente orgánico tal como isopentano y, cuando se usa un soporte, se impregnan en el soporte después de la impregnación del compuesto o complejo de titanio, tras lo cual el precursor de catalizador soportado es secado. En los demás casos, la disolución modificadora se añade directamente al reactor. Los modificadores son similares en estructura química y en función a los activadores como son 60 los cocatalizadores. Para variaciones, véase por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.106.926. El cocatalizador se añade preferiblemente separadamente puro o como una disolución en un disolvente inerte, tal como isopentano, al reactor de polimerización en el mismo momento en que se inicia el flujo de etileno.

En las realizaciones que usan un soporte, el precursor se soporta sobre un soporte de óxido inorgánico tal como 65 sílice, fosfato de aluminio, alúmina, mezclas sílice/alúmina, sílice modificada con un compuesto de organoaluminio tal como trietilaluminio y sílice modificada con dietilcinc. En algunas realizaciones, un soporte preferido es sílice. Un soporte típico es un material poroso, sólido, en forma de partículas, esencialmente inerte a la polimerización. Este se usa como un polvo seco con un tamaño medio de partícula de 10 a 250  $\mu m$  y preferiblemente de 30 a 100  $\mu m$ ; una

## ES 2 339 956 T3

superficie específica de al menos 200 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente de al menos 250 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poro de al menos 100 x 10<sup>-10</sup> m y preferiblemente de al menos 200 x 10<sup>-10</sup> m. Generalmente, la cantidad de soporte usada es aquella que proporciona de 0,1 a 1,0 milimol de titanio por gramo de soporte y preferiblemente de 0,4 a 0,9 milimoles de titanio por gramo de soporte. La impregnación del precursor catalizador anteriormente mencionado en un soporte de sílice puede realizarse mezclando el precursor y el gel de sílice en el disolvente donador de electrones u otro disolvente, seguido por la eliminación del disolvente a presión reducida. Cuando no se desea un soporte, el precursor catalítico se puede utilizar en forma líquida.

En otra realización, se pueden usar catalizadores de metaloceno, catalizadores de un solo centro y catalizadores de geometría restringida para llevar a la práctica la invención. Generalmente, los compuestos de catalizador de metaloceno incluyen compuestos de sándwich, medio y completo, con uno o más ligandos de enlace  $\pi$  que incluyen estructuras de tipo ciclopentadienilo u otras estructuras válidas similares tales como pentadieno, ciclooctatetraendiilo e imidas. Los compuestos típicos se describen generalmente como con uno o más ligandos capaces de formar enlaces  $\pi$  con un átomo de metal de transición, normalmente ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 al 8, preferiblemente del 4, 5 ó 6 o de la serie de los lantánidos y los actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

Los ejemplos de compuestos catalíticos de tipo metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU.: 4.530.914; 4.871.705; 4.937.299; 5.017.714; 5.055.438; 5.096.867; 5.120.867; 5.124.418; 5.198.401; 5.210.352; 5.229.478; 5.264.405; 5.278.264; 5.278.119; 5.304.614; 5.324.800; 5.347.025; 5.350.723; 5.384.299; 5.391.790; 5.391.789; 5.399.636; 5.408.017; 5.491.207; 5.455.366; 5.534.473; 5.539.124; 5.554.775; 5.621.126; 5.684.098; 5.693.730; 5.698.634; 5.710.297; 5.712.354; 5.714.427; 5.714.555; 5.728.641; 5.728.839; 5.753.577; 5.767.209; 5.770.753 y 5.770.664; las publicaciones de las Patentes Europeas: EP-A-0 591 756; EP-A-0 520 732; EP-A-0 420 436; EP-A-0 485 822; EP-A-0 485 823; EP-A-0 743 324; EP-A-0 518 092 y las publicaciones de las patentes internacionales PCT: WO 91/04257; WO 92/00333; WO 93/08221; WO 93/08199; WO 94/01471; WO 96/20233; WO 97/15582; WO 97/19959; WO 97/46567; WO 98/01455; WO 98/06759 y WO 98/011144.

Los catalizadores adecuados para uso en la presente memoria, incluyen preferiblemente catalizadores de geometría restringida, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 y 5.278.272.

También son adecuados los catalizadores de la polimerización de olefinas de metales de transición de monociclopentadienilo, explicados en la patente de EE.UU. N° 5.026.798, como catalizadores de la invención.

Los catalizadores precedentes pueden describirse con más detalle indicando que comprenden un complejo de coordinación de metales que comprende un metal de los grupos 3-10 o de la serie de los Lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos y un resto unido por enlace  $\pi$ , deslocalizado, sustituido con un resto que genera restricción. Dicho complejo presenta una geometría restringida alrededor del átomo de metal. El catalizador comprende además un co-catalizador de activación.

### *Catalizadores y Resinas a Base de Cromo*

En una realización separada, se usa otro tipo de catalizador basado en cromo en una configuración de un solo reactor, aunque no está limitada a un reactor solo y se puede usar en dos o más reactores en serie.

Generalmente se conocen en la técnica resinas de polietileno polimerizadas a partir de estos catalizadores a base de cromo y métodos para su preparación. Esto incluye procedimientos de polimerización en fase gaseosa, en fase disolución y en fase suspensión. Son de particular interés para la presente invención resinas preparadas en el procedimiento en fase gaseosa, las preparadas usando un catalizador de cromo y, en particular, un catalizador de cromo titanado.

Los catalizadores útiles, típicos, consisten en un compuesto de cromo (VI) (típicamente en forma de óxido) soportado sobre un soporte de óxido refractario de alta superficie. Por lo general, el soporte es una sílice microesférica amorfa, sílice-alúmina, sílice-titania o aluminofosfato. El catalizador se prepara activando el soporte que contiene cromo a temperaturas de 400 - 1.000°C, en una atmósfera seca que contiene oxígeno. Por lo general, antes de la activación se añaden materiales modificadores tales como titanio y fluoruro.

En general, los catalizadores se preparan usando sílice disponible comercialmente a la que se ha añadido una fuente de cromo. El substrato de sílice se puede tratar con un éster de titanio (se usan típicamente tetraisopropilato de titanio o tetraetóxido de titanio) bien después de que se deposite el compuesto de Cr o antes de esta deposición. El soporte se seca con antelación por lo general a 150 - 200°C para eliminar el agua físicamente adsorbida. El titanato se puede añadir como una disolución a una suspensión de la sílice en el disolvente isopentano o directamente en un lecho fluidizado de soporte. Si se añade en forma de suspensión, la suspensión se seca. En general, el compuesto de Cr que se puede convertir en Cr<sup>+6</sup> ya se ha añadido al soporte. El soporte se convierte después en catalizador activo por calcinación en aire a temperaturas de hasta 1.000°C.

Durante la activación, el titanio se convierte en algún tipo de óxido superficial. El compuesto de cromo (por lo general acetato de cromo (III)) se convierte en algún tipo de óxido de Cr<sup>+6</sup>. Se pueden añadir también agentes de

## ES 2 339 956 T3

fluoración durante el proceso de activación para bloquear de forma selectiva algunos poros en el soporte, modificando la respuesta de peso molecular del catalizador. El catalizador activado se puede tratar también con agentes reductores antes de usar, tal como monóxido de carbono en un lecho fluidizado u otros agentes reductores, tales como compuestos de alquil-aluminio, alquil-boro, alquil-litio y similares.

5

Se describen catalizadores de este tipo en numerosas patentes, tales como la patente internacional WO 2004094489, la patente europea EP 0640625, la patente de EE.UU. 4100105 y las referencias citadas en las mismas. Por ejemplo, un catalizador útil es un catalizador de titanio soportado sobre cromo (o catalizador de óxido de cromo titanado) que tiene una forma sustancialmente no esférica o irregular y tiene una distribución amplia de tamaño de partículas, variando al menos el 70% de su volumen de poro en diámetros de  $2 \times 10^{-8}$  a  $5 \times 10^{-8}$  m (200 a 500 Angstroms). Dicho complejo soportado se puede activar calentando en presencia de oxígeno, a una temperatura desde 850°C a la temperatura de sinterización del complejo soportado. También son útiles en la invención catalizadores tales como los descritos en la patente de EE.UU. 6022933, que también contienen un componente de  $\text{Cr}^{+6}$ .

10

En una realización preferida, se acoplan resinas unimodales, basadas en polímeros de polietileno (a base de Cr) y, en particular, en polímeros de polietileno de alta densidad, por un proceso de acoplamiento de azida, como se describe en la presente memoria. En otra realización, una mezcla de dos o más resinas, que contiene al menos un polímero de polietileno catalizador con cromo, se acopla por un proceso de acoplamiento de azida, como se describe en la presente memoria.

15

En una realización, el polímero catalizado con Cr tiene un caudal de masa fundida,  $I_2$  (190°C, 2,16 kg en peso, ASTM 1238-03) que varía de 0,01 a 20 g/10 min. En algunas realizaciones, el  $I_2$  varía desde 0,1 a 15 g/por 10 min. En algunas realizaciones el  $I_2$  es menor que o igual a, 0,1 g/10 min y preferiblemente el polímero se caracteriza por que tiene un  $I_2$  de 0,5 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 10 g/10 min. En otra realización, el  $I_2$  es de 0,0085 a 0,017 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,001 a 20 g/10 min, ( $I_2$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

20

El caudal de masa fundida,  $I_{21}$ , (190°C, 21,6 kg en peso, ASTM 1238-03) polímero a base de cromo, puede estar en el intervalo de 1 a 50 gramos por 10 minutos y está preferiblemente en el intervalo de 2 a 30 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el caudal de masa fundida varía de 5 a 20. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 50 g/10 min, ( $I_{21}$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

30

La razón de caudales,  $I_{21}/I_2$ , del polímero puede estar en el intervalo de 40 a 200 y es preferiblemente de 50 a 150 y lo más preferiblemente de 55 a 130. En otras realizaciones, la  $I_{21}/I_2$  del polímero está en el intervalo de 65 a 125 y preferiblemente de 80 a 120. Todos los valores individuales y subintervalos de 40 a 200, ( $I_{21}/I_2$ ), se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

35

El  $M_p$  de este polímero está preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 600.000 g/mol (cuando se mide por Cromatografía de Permeación en Gel), más preferiblemente en el intervalo de 200.000 a 500.000 g/mol y lo más preferiblemente en el intervalo de 210.000 a 450.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 100.000 a 600.000 g/mol ( $M_p$ ) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

40

Este polímero presenta una densidad que varía en general desde 0,890 a 0,975 g/cc (ASTM 792-03), preferiblemente en el intervalo de 0,920 a 0,970 g/cc. En algunas realizaciones la densidad varía desde 0,930 a 0,960 g/cc y más preferiblemente en el intervalo de 0,940 a 0,955 g/cc. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,890 a 0,975 g/cc se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

45

La resina catalizada con cromo se puede preparar en un reactor o se puede preparar como una mezcla en dos o más reactores, se pueden hacer funcionar en paralelo, en serie o en una combinación de los mismos. En una configuración de doble reactor preferida, el precursor de catalizador y el cocatalizador se introducen en un primer reactor y se transfiere la mezcla de polimerización al segundo reactor para polimerización adicional. Se describen más procesos de polimerización en la presente memoria.

50

La nueva composición que comprende el componente de APM y el componente de BPM, como se discutió en las secciones previas, se puede preparar por una variedad de métodos. Por ejemplo, se puede preparar por mezclamiento o mixtura de un componente de polietileno de BPM y un componente polimérico de APM o por mezcla en estado fundido de los componentes fundidos individualmente. Alternativamente, se puede preparar *in situ* en uno o más reactores de polimerización.

55

En una configuración de doble reactor preferida, del procedimiento de la presente invención, el precursor de catalizador y el cocatalizador se introducen en el primer reactor y se transfiere la mezcla de polimerización al segundo reactor para polimerización adicional. En lo que se refiere al sistema catalítico, sólo se añade cocatalizador, si se desea, al segundo reactor desde una fuente exterior. Opcionalmente, se puede activar parcialmente el precursor de catalizador previamente a la adición al reactor, seguido por más activación en el reactor por el cocatalizador.

60

En la configuración de doble reactor preferida, se prepara un copolímero de peso molecular relativamente alto (índice de flujo de fusión bajo) en el primer reactor. Alternativamente, el copolímero de bajo peso molecular puede prepararse en el primer reactor y el copolímero de peso molecular elevado puede prepararse en el segundo reactor.

65

## ES 2 339 956 T3

Para los fines de la presente descripción, el reactor en que las condiciones son propicias para preparar un polímero de alto peso molecular, se conoce como el "reactor de alto peso molecular". Alternativamente, el reactor en que las condiciones son propicias para preparar un polímero de bajo peso molecular se conoce como el "reactor de bajo peso molecular". Con independencia de qué componente se prepara primero, la mezcla de polímero y un catalizador activo se transfiere preferiblemente del primer reactor al segundo reactor a través de un dispositivo de interconexión usando nitrógeno o gas reciclado del segundo reactor como medio de transferencia.

La polimerización en cada reactor se realiza preferiblemente en la fase gaseosa usando un proceso continuo de lecho fluidizado. En un reactor de lecho fluidizado, típico, normalmente se prepara el lecho de la misma resina granular que va a ser producida en el reactor. Así, durante el desarrollo de la polimerización, el lecho comprende partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas creciendo y partículas de catalizador fluidizadas por polimerización y componentes gaseosos modificadores introducidos a un caudal o velocidad suficiente para provocar que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas de fluidización está constituido por la alimentación inicial, la alimentación de reposición y el gas del ciclo (reciclado), es decir, comonomeros y, si se desea, modificadores y/o uno o más gases portadores inertes.

Un sistema de lecho fluidizado, típico, incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución de gases, sistema de tuberías de entrada y salida, un compresor, un refrigerador con ciclo de gas y un sistema de descarga de producto. En el recipiente, por encima del lecho, hay una zona de reducción de la velocidad y, en el lecho, una zona de reacción. Ambas están por encima de la placa de distribución de gas. Se describe además un reactor de lecho fluidizado, típico, en la patente de EE.UU. 4.482.687.

Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno, otras alfa-olefinas gaseosas e hidrógeno, cuando se usan, se alimentan preferiblemente a la línea de recirculación del reactor, así como alfa-olefinas líquidas y la disolución de cocatalizador. Opcionalmente, puede alimentarse directamente al lecho fluidizado el cocatalizador líquido. El precursor de catalizador parcialmente activado se inyecta preferiblemente al lecho fluidizado como una suspensión de aceite de parafina. La activación se completa generalmente en los reactores por el cocatalizador. La composición de producto puede variarse cambiando las razones molares de los monómeros introducidos en el lecho fluidizado. El producto se descarga de forma continua en forma granular o de partículas del reactor, mientras el nivel del lecho aumenta con la polimerización. La velocidad de producción se controla ajustando la velocidad de alimentación de catalizador y/o las presiones parciales de etileno en ambos reactores.

Un modo preferido consiste en tomar cantidades discretas de producto del primer reactor y transferir éstas al segundo reactor usando la presión diferencial generada por el sistema de compresión del gas de recirculación. Es particularmente útil un sistema similar al descrito en la patente de EE.UU. 4.621.952.

La presión es aproximadamente la misma tanto en el primer como en el segundo reactor. Dependiendo del método específico usado para transferir la mezcla de polímero y catalizador contenido del primer reactor al segundo reactor, la presión del segundo reactor puede ser o mayor que o algo menor que la del primero. Si la presión del segundo reactor es menor, esta presión diferencial puede usarse para facilitar la transferencia de la mezcla de catalizador de polímero del Reactor 1 al Reactor 2. Si la presión del segundo reactor es mayor, la presión diferencial a través del compresor de gas de recirculación puede usarse como la fuerza motriz para mover el polímero. La presión, es decir, la presión total en cualquier reactor, puede estar en el intervalo de 200 a 500 psig (libras por pulgada cuadrada manométrica) y está preferiblemente en el intervalo de 280 a 450 psig (1,38; 3,45; 1,93 y 3,10 MPa, respectivamente). La presión parcial de etileno en el primer reactor puede estar en el intervalo de 10 a 150 psig y está preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 psig y más preferiblemente está en el intervalo de 25 a 60 psig, (68,9; 103,4; 138; 552; 172 y 414 MPa, respectivamente). La presión parcial de etileno en el segundo reactor se fija de acuerdo con la cantidad de copolímero que se desea producir en este reactor para alcanzar la distribución mencionada anteriormente. Se señala que el aumento de la presión parcial de etileno en el primer reactor conduce a un aumento de la presión parcial de etileno en el segundo reactor. El equilibrio de la presión total es proporcionado por una alfa-olefina distinta de etileno y un gas inerte tal como nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tales como un agente de condensación inducido, por ejemplo, isopentano, hexano, también contribuyen a la presión total en el reactor de acuerdo con su presión de vapor a la temperatura y presión experimentadas en el reactor.

La razón molar de hidrógeno:etileno puede ajustarse para controlar los pesos moleculares medios. Las alfa-olefinas (distintas del etileno) pueden estar presentes en una cantidad total de hasta 15 por ciento en peso del copolímero y, si se usa, están incluidas preferiblemente en el copolímero en una cantidad total de 0,5 a 10 por ciento en peso o más preferiblemente 0,8 a 4 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero.

El tiempo de permanencia de la mezcla de agentes reaccionantes incluyendo agentes reaccionantes gaseosos y líquidos, catalizador y resina en cada lecho fluidizado, puede estar en el intervalo de 1 a 12 horas y está preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5 horas.

Los reactores pueden funcionar en el modo de condensación, si se desea. El modo de condensación se describe en las patentes de EE.UU. 4.543.399, 4.588.790 y 5.352.749.

Aunque las mezclas de polietileno de la invención objeto se producen preferiblemente en fase gaseosa por diversos procesos a baja presión, también se puede producir la mezcla en fase líquida en disoluciones o suspensiones acuosas

## ES 2 339 956 T3

o como una combinación de suspensión acuosa y fase gaseosa o fase gaseosa y disolución o suspensión acuosa y disolución, cada una en cualquier orden, por técnicas convencionales contra presiones bajas. Los procesos a baja presión se realizan típicamente a presiones por debajo de 1.000 psi mientras los procesos a altas presiones se realizan típicamente a presiones por encima de 15.000 psi (6,89 y 103 MPa, respectivamente).

5 Las temperaturas de funcionamiento preferidas varían dependiendo de la densidad deseada, esto es, temperaturas inferiores para densidades inferiores y mayores temperaturas para mayores densidades. La temperatura de funcionamiento variará de 70°C a 110°C. La razón molar de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 0,8:1 y está preferiblemente en el intervalo de desde 0,02:1 a 0,35:1. La relación molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,001:1 a 0,3:1, preferiblemente de 0,01 a 0,2:1.

15 En una realización adecuada para tuberías, la temperatura de funcionamiento está generalmente en el intervalo de desde 70°C a 110°C. La temperatura de funcionamiento se varía preferiblemente con la densidad deseada para evitar adhesividades del producto en el reactor. La razón molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de desde 0:00001 a 0,6:1, preferiblemente en el intervalo de desde 0,0002:1 a 0,010:1. La razón molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de desde 0,01:1 a 3:1 y está preferiblemente en el intervalo de desde 0,5:1 a 2,2:1.

20 En una realización adecuada para películas sopladas, la temperatura de funcionamiento del reactor de alto peso molecular está generalmente en el intervalo de 70°C a 110°C. La razón molar de alfa-olefina a etileno es menor que la que se usa en el reactor de alto peso molecular y ventajosamente al menos 0,0005:1, preferiblemente al menos 0,00001:1 y ventajosamente menor que o igual a 0,6:1, más ventajosamente menor que o igual a 0,42:1, preferiblemente menor que o igual a 0,01:1, más preferiblemente menor que o igual a 0,007:1, lo más preferiblemente menor que o igual a 0,0042:1. Al menos alguna alfa-olefina acompaña al contenido del reactor de alto peso molecular. La razón molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de desde 0,01:1 a 3:1 y está preferiblemente en el intervalo de desde 0,5:1 a 2,2:1.

30 En una realización adecuada para moldeo por soplado, la temperatura de funcionamiento del reactor de alto peso molecular está generalmente en el intervalo de 70°C a 110°C. La razón molar de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de desde 0,0:1 a 0,8:1 y está preferiblemente en el intervalo de desde 0,0:1 a 0,1:1. La razón molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de desde 0,001:1 a 0,3:1, preferiblemente de desde 0,005 a 0,2:1. La temperatura de funcionamiento del reactor de bajo peso molecular está generalmente en el intervalo de 70°C a 110°C. La razón molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de desde 0,0:1 a 0,6:1, preferiblemente en el intervalo de 0,0002:1 a 0,01:1. La razón molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de desde 0,01:1 a 3:1 y está preferiblemente en el intervalo de 0,3:1 a 2:1.

40 Algunas mezclas se preparan en un solo reactor usando un catalizador mixto. En tales sistemas catalíticos mixtos, la composición catalítica puede incluir una combinación de dos o más catalizadores de Ziegler-Natta, dos o más catalizadores a base de metaloceno tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 4.937.299, 5.317.036 y 5.527.752 o una combinación de catalizadores de Ziegler-Natta y metaloceno. En algunas realizaciones, se puede usar un catalizador de metaloceno de doble sitio.

45 Los polímeros a base de etileno de la invención se pueden preparar en un reactor o en reactores múltiples. Por ejemplo, se puede homopolimerizar o copolimerizar etileno con al menos un comonomero en un proceso de polimerización en suspensión acuosa de una sola etapa o en múltiples etapas (tanque o circuito), en un proceso de polimerización en fase gaseosa en una etapa o en etapas múltiples, en un proceso de polimerización en disolución en una única etapa o en etapas múltiples o en una combinación de procesos de polimerización, tal como un proceso de polimerización en suspensión acuosa - fase gaseosa o un proceso de polimerización en fase gaseosa - disolución. Se describen procesos en fase gaseosa de etapas múltiples en las patentes de EE.UU. 5.047.468 y 5.149.738. Dos o más reactores se pueden hacer funcionar en paralelo o en serie o en una combinación de los mismos.

55 La alimentación de los catalizadores se puede seleccionar de diversas configuraciones, incluyendo, pero no limitándose a, un sistema catalítico soportado, un sistema catalítico secado por pulverización o un sistema catalítico de alimentación en disolución o líquida. Los catalizadores de polimerización típicos contienen un compuesto de metal de transición soportado y un activador, capaz de convertir el compuesto de metal de transición en un complejo de metal de transición catalíticamente activo.

60 Las configuraciones de catalizador soportado contienen típicamente al menos un compuesto de metal activo de polimerización con un soporte poroso, tal como sílice porosa. Típicamente, el compuesto de metal activo se impregna dentro del óxido de metal poroso. La morfología del catalizador se puede modificar usando clasificación de tamaño y/o por modificación de propiedades químicas.

65 Otras formas de configuraciones de catalizador incluyen un sistema en disolución o suspensión acuosa, secado por pulverización, conteniendo cada una un metal activo. Se puede secar por pulverización el sistema catalítico directamente en un reactor. Estos sistemas secados por pulverización también pueden incluir cargas, aglutinantes, agentes de suspensión acuosa y/o activadores. Ejemplos de sistemas catalíticos secados por pulverización se encuentran en

## ES 2 339 956 T3

las patentes de EE.UU. 5.589.539; 5.317.036; 5.744.556; 5.693.727; 5.948.871; 5.962.606; 6.075.101; 6.391.986; 6.069.213; 6.150.478; 6.365.659; 6.365.695; 6.251.817 y 6.426.394. Más ejemplos de estos sistemas catalíticos se describen en la patente de EE.UU. 6.689.847 y la Solicitud de patente de EE.UU. 2003/0036613.

5 Más configuraciones catalíticas incluyen compuestos de metal activo depositados sobre aductos de metal poliméricos, microparticulares, precipitados, para formar partículas redondas del tamaño de un micrómetro. Ejemplos de soportes adecuados incluyen alcóxidos de metal microparticulados de magnesio, alcóxidos de metal del Grupo IVB o restos de arilóxido. Estos soportes se pueden cultivar en forma redonda, con tamaños de partícula entre 5 y 50 micrómetros. Ejemplos de estos sistemas catalíticos se encuentran en la patente de EE.UU. 6.399.532 y las Solicitudes de  
10 patente de EE.UU. 2002/006195 y 2002/0037979.

También se pueden usar en un reactor sistemas catalíticos de metal mixtos, que contienen dos o más tipos catalíticos, de diferente estructura molecular. Por ejemplo, se puede usar en un reactor un sistema mixto que contiene un catalizador de tipo Ziegler-Natta y un catalizador de tipo metaloceno o un catalizador de tipo Ziegler-Natta y un  
15 catalizador de tipo cromo. Además, también se puede usar en un reactor un sistema catalítico mixto que contiene dos catalizadores de Ziegler-Natta diferentes, dos catalizadores de metaloceno diferentes o dos catalizadores de cromo diferentes.

En dos o más reactores, se puede usar un tipo catalítico diferente en cada reactor. Por ejemplo, se puede usar un catalizador de tipo Ziegler-Natta en un reactor y se puede usar un catalizador de tipo metaloceno o un catalizador de tipo cromo, en otro reactor. Dos o más reactores pueden contener también cada uno un catalizador de Ziegler-Natta respectivo, diferente o cada uno puede contener un catalizador de metaloceno respectivo, diferente o cada uno puede  
20 contener un catalizador de cromo respectivo, diferente.

La composición polimérica se modifica reológicamente, también conocido como acoplado, por sulfonil azidas polifuncionales, como se describe en la patente de EE.UU. 6.521.306. La poli(sulfonil azida) es cualquier compuesto que tenga al menos dos grupos sulfonil azida ( $-\text{SO}_2\text{N}_3$ ), reactivos, con la poliolefina. Preferiblemente, las poli(sulfonil-azida)s tienen una estructura X-R-X, en la que cada X es  $\text{SO}_2\text{N}_3$  y R representa un hidrocarbilo, hidrocarbilo éter o grupo que contiene silicio, no sustituido o sustituido de manera inerte, teniendo preferiblemente suficientes átomos  
30 de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente átomos de carbono, para separar los grupos sulfonil azida suficientemente para permitir una fácil reacción entre la poliolefina y la sulfonil azida, más preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 3 átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente carbono, entre los grupos funcionales. Aunque no existe límite crítico en la longitud de R, cada R tiene ventajosamente al menos un átomo de carbono o silicio entre X y preferiblemente tiene menos de 50, más preferiblemente menos de  
35 30, lo más preferiblemente menos de 20 átomos de carbono, oxígeno o silicio. Dentro de estos límites, es mejor más grande por razones que incluyen la estabilidad térmica y la estabilidad al choque. Cuando R es un hidrocarburo alquílico de cadena lineal, preferiblemente hay menos de 4 átomos de carbono entre los grupos sulfonil azida para reducir la tendencia del nitreno a volver hacia atrás y reaccionar consigo mismo. Los grupos que contienen silicio incluyen silanos y siloxanos, preferiblemente siloxanos. La terminología sustituido de manera inerte se refiere a la sustitución con átomos o grupos que no interfieren indeseablemente con la(s) reacción(es) deseada(s) o las propiedades deseadas de los polímeros acoplados que se obtienen. Dichos grupos incluyen flúor, éteres alifáticos o aromáticos, siloxano, así como grupos sulfonil azida cuando se van a unir más de dos cadenas de poliolefina. Estructuras adecuadas incluyen R como grupos arilo, alquilo, arilalcarilo, arilalquilsilano, siloxano o heterocíclicos y otros grupos que son inertes y separan los grupos sulfonil azida según se ha descrito. Más preferiblemente, R incluye al menos un grupo arilo entre  
40 los grupos sulfonilo, lo más preferiblemente al menos dos grupos arilo (tal como cuando R es 4,4'-difeníl éter o 4,4'-bifenilo). Cuando R es un grupo arilo, se prefiere que el grupo tenga más de un anillo, como en el caso de las naftileno-bis(sulfonil azidas).

Las poli(sulfonil-azidas) incluyen compuestos tales como 1,5-pentan-bis(sulfonil azida), 1,8-octan-bis(sulfonil azida), 1,10-decan-bis(sulfonil azida), 1,10-octadecan-bis(sulfonil azida), 1-octil-2,4,6-bencen-tris(sulfonil azida), (4,4'-difeníl éter)-bis(sulfonil azida), 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano, 2,7-naftalen-bis(sulfonil azida) y sulfonil azidas mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados con una media de 1 a 8 átomos de cloro y de 2 a 5 grupos sulfonil azida por molécula y sus mezclas. Las poli(sulfonil azida)s preferidas incluyen oxi-bis(4-sulfonilazidobenceno), 2,7-naftaleno-bis(sulfonil azido), 4, 4'-bis(sulfonil azido)bifenilo, (4, 4'-difeníl éter)-bis(sulfonil azida) (también conocida como 4, 4'-difeníl-óxido-bis(sulfonil azido)) y bis(4-sulfonil azidofenil)metano y mezclas de los mismos. Lo más preferido es 4,4'-difeníl-óxido-bis(sulfonil azido) (también denominado DPO-BSA en la presente memoria).

Las sulfonil azidas se preparan convenientemente mediante la reacción de azida de sodio con el cloruro de sulfonilo correspondiente, aunque se ha usado la oxidación de las sulfonil-hidracinas con diversos reactivos (ácido nitroso, tetróxido de dinitrógeno, tetrafluoroborato de nitrosonio). También se describen polisulfonil azidas en la patente de EE.UU. 6.776.924.

Para modificar la reología, también referida en la presente memoria como "acoplar", la poli(sulfonil azida) se usa en una cantidad que modifique la reología, esto es una cantidad eficaz para aumentar la viscosidad a bajo cizallamiento (a  $< 0,1$  rad/s) del polímero, preferiblemente al menos 5 por ciento, cuando se compara con el polímero del material de partida, pero menos de una cantidad de reticulación, esto es una cantidad suficiente para dar como resultado menos del 1 por ciento en peso de gel, cuando se mide por ASTM D2765 - Procedimiento A. Aunque los expertos en la materia reconocerán que la cantidad de azida suficiente para aumentar la viscosidad a bajo cizallamiento y dar como  
65

## ES 2 339 956 T3

resultado menos del 1 por ciento en peso de gel dependerá del peso molecular de la azida usada y el polímero, la cantidad es preferiblemente menor que el 5 por ciento, más preferiblemente menor que el 2 por ciento, lo más preferiblemente menor que el 1 por ciento en peso de poli(sulfonil azida), basado en el peso total de polímero cuando la poli(sulfonil azida) tiene un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol. Para conseguir una modificación de la reología medible, la cantidad de poli(sulfonil azida) es preferiblemente al menos 0,0025 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 0,005 por ciento en peso, lo más preferiblemente al menos 0,010 por ciento en peso referido al polímero total.

Para la modificación de la reología, la sulfonil azida se mezcla con el polímero y se calienta hasta al menos la temperatura de descomposición de la sulfonil azida. Por temperatura de descomposición de la azida se entiende aquella temperatura a la que la azida se convierte en sulfonilnitreno, eliminándose nitrógeno y calor en el procedimiento, determinado por DSC. La poli(sulfonil azida) comienza a reaccionar a una velocidad cinéticamente significativa (conveniente para usar en la práctica de la invención) a temperaturas de aproximadamente 130°C y ha reaccionado casi completamente a aproximadamente 160°C en un DSC (barrido a 10°C/min). El comienzo de la descomposición se encontró que era aproximadamente 100°C por barrido por Calorimetría de Velocidad Acelerada (ARC, por sus siglas en inglés) a 2°C/h. La extensión de la reacción es una función del tiempo y de la temperatura. A los bajos niveles de azida usados en la práctica de la invención, las propiedades óptimas no se alcanzan hasta que la azida ha reaccionado esencialmente completamente. Las temperaturas para usar en la práctica de la invención también se determinan por las temperaturas de reblandecimiento o de fusión de las materias primas poliméricas. Por estas razones, la temperatura es ventajosamente mayor que 90°C, preferiblemente mayor que 120°C, más preferiblemente mayor que 150°C, lo más preferiblemente mayor que 180°C.

Los tiempos preferidos a las temperaturas de descomposición deseadas, son tiempos que son suficientes para producir una reacción del agente de acoplamiento con el(los) polímero(s), sin una degradación térmica indeseable de la matriz polimérica. Los tiempos de reacción preferidos en términos de la vida media del agente de acoplamiento, es decir, el tiempo necesario para que reaccione aproximadamente la mitad del agente a una temperatura preseleccionada, es aproximadamente 5 veces la vida media del agente de acoplamiento. La vida media se determina por DSC en el caso de una bis(sulfonil azida), por ejemplo, el tiempo de reacción es preferiblemente al menos 4 minutos a 200°C.

La mezcla del polímero y el agente de acoplamiento se lleva a cabo convenientemente por cualquier medio de los conocidos por el experto en la materia. La distribución deseada es diferente en muchos casos, dependiendo de qué propiedades reológicas se van a modificar. En un homopolímero o copolímero es deseable tener una distribución tan homogénea como sea posible, consiguiendo preferiblemente la solubilidad de la azida en la masa fundida polimérica.

Los procesos preferidos incluyen al menos uno de los siguientes: (a) mezclar en seco el agente de acoplamiento con el polímero, preferiblemente para formar una mezcla sustancialmente uniforme y añadir esta mezcla a un equipo de tratamiento de fusión, por ejemplo un extrusor de fusión para conseguir la reacción de acoplamiento a una temperatura al menos la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento; (b) introducir, por ejemplo, por inyección, un agente de acoplamiento en forma líquida, por ejemplo disuelto en un disolvente para ello o en una suspensión de agente de acoplamiento en un líquido, en un dispositivo que contiene polímero, preferiblemente un polímero reblandecido, en forma de masa fundida o fundido, pero alternativamente en forma de partículas, en disolución o en dispersión, más preferiblemente en un equipo de tratamiento de fusión; (c) formar una primera mezcla de una primera cantidad de un primer polímero y un agente de acoplamiento, ventajosamente a una temperatura menor que aproximadamente la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento, preferiblemente mediante mezcla en estado fundido y después formar una segunda mezcla de la primera mezcla con una segunda cantidad de un segundo polímero (por ejemplo un concentrado de un agente de acoplamiento mezclado con al menos un polímero y opcionalmente otros aditivos, se mezcla convenientemente en un segundo polímero o una combinación de los mismos, opcionalmente con otros aditivos, para modificar el (los) segundo(s) polímero(s); (d) alimentar al menos un agente de acoplamiento, preferiblemente en forma sólida, más preferiblemente triturado finamente, por ejemplo, polvo, directamente en polímero reblandecido o fundido, por ejemplo, en un equipo de tratamiento de fusión, por ejemplo, en un extrusor o sus combinaciones; (e) tomar una corriente lateral de partículas granulares de polímero y una disolución de agente de acoplamiento en disolvente de cloruro de metileno, combinar juntos, de manera que la disolución de disolvente/agente de acoplamiento recubre completamente todas las partículas granulares poliméricas de la corriente lateral y secar después la mezcla del disolvente de cloruro de metileno. La resina polimérica seca, resultante, tiene el agente de acoplamiento depositado de manera uniforme sobre la resina, que se puede alimentar después de manera similar con los aditivos por el procedimiento (c) anterior. Entre los procesos (a) a (e), se prefieren los procesos (b), (c) y (e), siendo más preferidos (c) y (e). Por ejemplo, el procedimiento (c) se usa convenientemente para preparar un concentrado con una primera composición polimérica que tiene una temperatura de fusión inferior, ventajosamente a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento y el concentrado se mezcla en estado fundido en una segunda composición polimérica con una temperatura de fusión superior. Para completar la reacción de acoplamiento, se prefieren especialmente los concentrados cuando las temperaturas son suficientemente altas para dar lugar a la pérdida de agente de acoplamiento por evaporación o descomposición, no conduciendo a reacción con el polímero u otras condiciones que diesen lugar a tal efecto. Alternativamente, tiene lugar algo de acoplamiento durante la mezcla del primer polímero y el agente de acoplamiento, pero algo del agente de acoplamiento permanece sin reaccionar hasta que se mezcla el concentrado en la segunda composición polimérica. Cada polímero o composición polimérica incluye al menos un homopolímero, copolímero,

## ES 2 339 956 T3

terpolímero o interpolímero y opcionalmente incluye aditivos conocidos por el experto en la materia. Cuando el agente de acoplamiento se añade en una forma seca, se prefiere mezclar el agente y el polímero en un estado reblandecido o fundido, por debajo de la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento y después calentar la mezcla resultante a una temperatura al menos igual a la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento. Otro método más para combinar un agente de acoplamiento de azida con el polímero, se describe en la patente de EE.UU. 6.776.924.

La terminología “tratamiento de fusión” se usa para indicar cualquier procedimiento en que el polímero se reblandece o se funde, tal como extrusión, peletización, soplado de películas y fundición, termoconformado, mezcla en forma de masa fundida polimérica y otros procesos de fusión.

La(s) poliolefina(s) y el agente de acoplamiento se combinan adecuadamente de cualquier manera que de lugar a su reacción deseada, preferiblemente mezclando el agente de acoplamiento con el(los) polímero(s) en condiciones que permiten suficiente mezcla antes de la reacción para evitar cantidades irregulares de reacción localizada, sometiendo después a la mezcla resultante a suficiente calor para la reacción. Preferiblemente, se forma una mezcla sustancialmente uniforme de agente de acoplamiento y polímero antes de la exposición a condiciones en las que tiene lugar el acoplamiento de cadena. Una mezcla sustancialmente uniforme es una en la que la distribución de agente de acoplamiento en el polímero es suficientemente homogénea para que se ponga de manifiesto por un polímero con una viscosidad en estado fundido después del tratamiento según la práctica de la invención o más alta a baja frecuencia angular (por ejemplo  $< 0,1$  rad/s) o aproximadamente igual o menor a mayor frecuencia angular (por ejemplo, 10 rad/s) que la del mismo polímero sin haberse tratado con el agente de acoplamiento, pero que se ha sometido a la misma cizalla e historia térmica. Así, preferiblemente, en la práctica de la invención, la descomposición del agente de acoplamiento tiene lugar después de mezclar suficiente para producir una mezcla sustancialmente uniforme de agente de acoplamiento y polímero. Esta mezcla se consigue preferiblemente con el polímero en un estado fundido o en masa fundida, es decir, por encima de la temperatura de fusión cristalina o en un estado disuelto o dispersado finamente más que en una forma de masa sólida o en forma de partículas. Es más preferida la forma fundida o en masa fundida, para asegurar la homogeneidad mejor que las concentraciones localizadas en la superficie.

Se usa adecuadamente cualquier equipo; preferiblemente un equipo que proporciona suficiente control de la mezcla y la temperatura en el mismo equipo, pero de manera ventajosa la práctica de la invención tiene lugar en dispositivos tales como un extrusor o en un dispositivo estático de mezcla de polímeros tal como un mezclador Brabender. La terminología extrusor se usa en su sentido más amplio para incluir dispositivos tales como un dispositivo que extruye gránulos o peletizador. Convenientemente, cuando hay una etapa de extrusión de masa fundida entre la producción del polímero y su uso, al menos una etapa del procedimiento de la invención tiene lugar en la etapa de extrusión de la masa fundida. Aunque está dentro del alcance de la invención que la reacción tenga lugar en un disolvente u otro medio, se prefiere que la reacción esté en una fase másica para evitar etapas posteriores de retirada del disolvente u otro medio. Para este fin, es ventajoso un polímero por encima de la temperatura de fusión cristalina para que se produzca una mezcla uniforme y para alcanzar una temperatura de reacción (la temperatura de descomposición de la sulfonil azida).

En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención tiene lugar en un solo aparato, es decir, la mezcla del agente de acoplamiento y el polímero tiene lugar en el mismo recipiente que el calentamiento a la temperatura de reacción del agente de acoplamiento. El aparato es preferiblemente un mezclador continuo, pero también es ventajosamente un extrusor de doble husillo o un sistema mezclador discontinuo/extrusor. El aparato tiene más preferiblemente al menos dos zonas a las que pasaría una mezcla de reacción. La primera zona está preferiblemente a una temperatura suficientemente alta para reblandecer el polímero y permitir que se combine con el agente de acoplamiento por mezcla distributiva a una mezcla sustancialmente uniforme y estando la segunda zona a una temperatura suficiente para la reacción del agente de acoplamiento.

Para evitar la etapa extra y el coste resultante de la nueva extrusión y para asegurar que el agente de acoplamiento se mezcla bien con el polímero, en realizaciones alternativas preferidas se prefiere que el agente de acoplamiento se añada al área posterior al reactor de una planta de tratamiento de polímeros. Por ejemplo, cuando se prepararan los polímeros, en un proceso en fase gaseosa, el agente de acoplamiento se añade preferiblemente o en forma de polvo o líquida al polietileno en polvo antes de la extrusión de densificación. En una realización alternativa, en un proceso en suspensión acuosa para producir polietileno, el agente de acoplamiento se añade o en forma de polvo o de líquido al polietileno en polvo después de retirar el disolvente por decantación y previamente a secar y al proceso de extrusión por densificación. En una realización alternativa, cuando se prepara un polímero en un proceso en disolución, el agente de acoplamiento se añade preferiblemente a la disolución de polímero antes del proceso de densificación por extrusión.

En una realización preferida, las resinas acopladas están sustancialmente libres de gel. Para detectar la presencia y cuando sea deseable, cuantificar los geles insolubles en una composición polimérica, se empapa simplemente la composición con un disolvente adecuado tal como xileno a reflujo durante 12 horas, como se describe en la norma ASTM D 2765-90, método B. Se aísla entonces cualquier porción insoluble de la composición, se seca y se pesa, haciendo las correcciones adecuadas basándose en el conocimiento de la composición.

## ES 2 339 956 T3

Por ejemplo, se resta el peso de los componentes no poliméricos que son solubles en el disolvente del peso inicial y se resta el peso de los componentes no poliméricos que son insolubles en el disolvente tanto del peso inicial como del final. El polímero insoluble recuperado se reseña como contenido porcentual de gel (porcentaje de gel). Para los fines de esta invención, "Sustancialmente sin gel" significa un porcentaje de contenido en gel que es deseablemente < 10 por ciento, más deseablemente < 8 por ciento, preferiblemente < 5 por ciento, más preferiblemente < 3 por ciento, aún más preferiblemente < 2 por ciento, incluso más preferiblemente < 0,5 por ciento y lo más preferiblemente por debajo de los límites detectables cuando se usa xileno como disolvente. Para ciertos fines las aplicaciones de uso donde se pueden tolerar geles, el porcentaje de contenido en gel puede ser mayor.

Preferiblemente, las composiciones de la invención no contienen un peróxido y/u otro tipo de agente de reticulación. Se describen ejemplos de agentes de reticulación en la patente internacional WO/068530. Ejemplos de agentes de reticulación adicionales incluyen: fenoles, azidas, productos de reacción aldehído-amina, ureas sustituidas, guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, imidazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, azufre elemental, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima o sus combinaciones.

La nueva composición de reología modificada es particularmente útil en la fabricación de tuberías de transmisión o distribución para agua, gases y otros líquidos o suspensiones acuosas, para realización de tubería PE 3408 como por ASTM D-3350 y especialmente tuberías que igualan o exceden de una valoración de la realización de PE 100. En otras palabras, se puede usar la nueva composición para aumentar la vida activa de la tubería. Tales tuberías se pueden formar por extrusión de las composiciones descritas en la presente memoria por cualquier método conveniente. Las patentes de EE.UU. 6.204.349; 6.191.227; 5.908.679; 5.683.767; 5.417.561 y 5.290.498 describen diversas tuberías y métodos para preparar las tuberías que se pueden usar en realizaciones de la invención.

En la fabricación de la tubería, particularmente las tuberías de diámetro grande y paredes pesadas (>2,0 pulgadas (51 mm)), la resistencia aumentada a hundimiento inducido por flujo por gravedad es una necesidad crítica. Las composiciones de resinas poliméricas, nuevas, proporcionan resistencia aumentada al hundimiento hasta e incluyendo tuberías de espesor de pared de 4 pulg. (101,6 mm) como por los datos de la muestra en la Tabla 8. A partir de este barrido de la muestra, la nueva composición polimérica presenta alta resistencia a la fusión de manera que se puedan fabricar fácilmente todos los tamaños de tubería usados comúnmente en la industria.

Comparado con otros productos de tubería como la muestra comparativa (MC) F (DGDB-2480) o MC B (DGDP-2485), la nueva resina de la invención presenta tanto resistencia a la fusión para fabricar tubería de todos los diámetros y espesores de pared como propiedades de realización de estado sólido superiores (PENT, RCP y satisfagan los requerimientos del ensayo de rotura de tubería PE-100. Las muestras comparativas MC F y MC B presentan resistencia a la fusión excelente pero propiedades de realización de estado sólido inferiores (PENT, RCP, especialmente ensayo de rotura a temperaturas elevadas) aunque la MC A presenta propiedades de realización de estado sólido superiores pero resistencia a la fusión inferior. La composición polimérica inventiva presenta propiedades tanto de resistencia a la fusión superior como de realización de estado sólido superior, resolviendo el problema de tener lo mejor de ambas tecnologías en una única resina.

Otros artículos fabricados, útiles, se pueden fabricar a partir de las nuevas composiciones de reología modificada descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden usar operaciones de moldeo para conformar artículos o partes fabricadas, útiles, a partir de las composiciones descritas en la presente memoria, incluyendo diversos procesos de moldeo por inyección (por ejemplo, lo descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, expedido a mediados de octubre de 1.988, Volumen 65, Número 11, págs. 264-268, "Introduction to Injection Molding" por H. Randall Parker y en las págs. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" por Michael W. Green, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia) y procesos de moldeo por soplado (por ejemplo, el descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, expedido a mediados de octubre de 1.988, Volumen 65, Número 11, págs. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" por Christopher Irwin, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia), extrusión de perfiles (esto es, para tuberías), calandrado, pultrusión y similares. Las fibras (por ejemplo, fibras cortadas, fibras sopladas por fusión o fibras hiladas (usando, por ejemplo, sistemas como se describe en la patente de EE.UU. 4.340.563, la patente de EE.UU. 4.663.220, la patente de EE.UU. 4.668.566 o la patente de EE.UU. 4.322.027 y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema descrito en la patente de EE.UU. 4.413.110, telas tanto tejidas como no tejidas (por ejemplo, telas *spunlaced* descritas en la patente de EE.UU. 3.485.706 o estructuras hechas de tales fibras (incluyendo, por ejemplo, mezclas de estas fibras con otras fibras, por ejemplo, tereftalato de polietileno, PET o algodón) también se pueden preparar a partir de las nuevas composiciones descritas en la presente memoria.

Se puede fabricar un artículo moldeado por soplado de la presente invención por moldeo por soplado de la composición polimérica acoplada mencionada por el uso de una máquina para moldeo por soplado convencional, preferiblemente una máquina de moldeo por extrusión - soplado, empleando condiciones convencionales. Por ejemplo, en el caso de moldeo por extrusión - soplado, la temperatura de la resina está típicamente entre 180°C y 250°C. La composición polimérica acoplada mencionada anteriormente, con una temperatura apropiada, se extruye por una boquilla en forma de parísón con forma de tubo fundido. A continuación se soporta el parísón dentro de un molde de conformación. Con posterioridad un gas, preferiblemente aire, nitrógeno o dióxido de carbono, de flúor para propiedades mejoradas de realización de barrera, se sopla en el molde de manera que se conforme el parísón se-

gún el perfil del molde, produciendo un artículo moldeado hueco. Ejemplos de artículos moldeados por soplado incluyen botes, bidones y artículos para automóviles tales como un tanque de combustible, una parte de atrás de asientos, un reposacabezas, un soporte para la rodilla, una guantera, un tablero de mandos, una chapa de parachoques, una barra de parachoques, una consola entre los asientos delanteros, un colector de admisión, un *spoiler*, una moldura lateral, una columna circular, un marco de la puerta, una cubierta de airbag, un conducto HVAC, una cubierta para neumático de repuesto, un depósito para fluido, una balda trasera, un resonador, un tablero principal o un reposabrazos.

Es necesaria una adecuada resistencia al hundimiento del parison y resistencia a la fusión del polímero para producir artículos moldeados por soplado, aceptables, especialmente artículos moldeados por soplado grandes tales como bidones y artículos para el automóvil. Si la resistencia a la fusión del polímero es demasiado baja, el peso del parison puede causar elongación del parison causando problemas tales como espesores de pared variables y peso en el artículo moldeado por soplado, reventado de una parte, rebajado y similares. Una resistencia a la fusión demasiado alta puede dar como resultado parisiones desiguales, insuficiente soplado, excesivos tiempos de los ciclos y similares.

Alternativamente, el acoplamiento se puede llevar a cabo en un extrusor que conforme también la tubería, película, lámina, artículo moldeado por soplado, etc. En una máquina de moldeo por soplado, ésta es preferiblemente una máquina de moldeo por extrusión - soplado. El polímero, una cantidad de acoplamiento de una sulfonil azida y opcionalmente más componentes, se introducen en la tubería, película, lámina o extrusor de moldeo por soplado para formar una mezcla polimérica. Se expone la mezcla a una temperatura del proceso de fusión, suficiente para dar como resultado el acoplamiento del polímero que conforma una composición polimérica acoplada, fundida. La composición polimérica acoplada, fundida, es extruída en un cilindro fundido, para tubería o película o lámina o un parison en forma de tubo para la formación de un artículo moldeado por soplado, es la misma que se describió anteriormente en la presente memoria.

Los polímeros con reología modificada son especialmente útiles como película soplada para mejor estabilidad de burbuja, medida por la viscosidad a bajo cizallamiento. Los polímeros con reología modificada según la práctica de la invención, son superiores a las correspondientes materias primas poliméricas no modificadas para estas aplicaciones debido a la elevación de la viscosidad, de preferiblemente al menos 5 por ciento a bajas velocidades de cizallamiento ( $< 0,1$  rad/s), resistencias a la fusión suficientemente altas para evitar la deformación durante el tratamiento térmico o para conseguir resistencia de burbuja durante el moldeo por soplado y viscosidades suficientemente bajas (medidas a un cizallamiento de 10 rad/s por DMS) para facilitar el moldeo y la extrusión. Se mantiene o se mejora la tenacidad y resistencia a la tracción, ventajosas, de la materia prima.

La película y las estructuras de película se benefician particularmente de esta invención y se pueden preparar usando técnicas convencionales de fabricación de película soplada u otros procedimientos de orientación, preferiblemente biaxiales, tales como los procedimientos de bastidores o de doble burbuja. Los procedimientos convencionales de película soplada se describen, por ejemplo, en *The Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1.981, Vol. 16, págs. 416-417 y Vol. 18, págs. 191-192. El proceso de fabricación de película de orientación biaxial tal como se describe en un proceso de "doble burbuja" como en la patente de EE.UU. 3.456.044 (Pahlke) y los procesos descritos en la patente de EE.UU. 4.352.849 (Mueller), la patente de EE.UU. 4.597.920 (Golike), la patente de EE.UU. 4.820.557 (Warren), la patente de EE.UU. 4.837.084 (Warren), la patente de EE.UU. 4.865.902 (Golike *et al.*), la patente de EE.UU. 4.927.708 (Herran *et al.*), la patente de EE.UU. 4.952.451 (Mueller), la patente de EE.UU. 4.963.419 (Lustig *et al.*) y la patente de EE.UU. 5.059.481 (Lustig *et al.*), también se pueden usar para fabricar estructuras de película a partir de las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las estructuras de película también se pueden preparar como se describe en una técnica de bastidor, tal como la usada para polipropileno orientado.

Otras técnicas de fabricación de película multicapa para aplicaciones de envasado de alimentos se describen en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1.991), págs. 19-27 y en "Coextrusion Basics" de Thomas I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties* págs. 31-80 (publicado por la TAPPI Press (1.992)).

Las películas pueden ser películas monocapa o multicapa. La película preparada usando esta invención también se puede coextrusionar con la(s) otra(s) capa(s) o se puede laminar la película sobre otra(s) capa(s) en una segunda operación, tal como la que se describe en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1.991) o la descrita en "Coextrusion For Barrier Packaging" de W. J. Schrenk y C. R. Finch, *Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings*, Junio 15-17 (1.981), págs. 211-229. Si se produce una película monocapa mediante película tubular (esto es, técnicas de película soplada) o boquilla plana (esto es, película fundida), como se describe por K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc., 1.992), después la película debe seguir una etapa postextrusión adicional de laminación por adhesivo o por extrusión para otras capas de material de envasado para formar una estructura multicapa. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn and Jenkins), la película se puede laminar más a capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requisitos físicos de la película final. "Laminations vs. Coextrusion" de D. Dumbleton (*Converting Magazine* (Septiembre 1.992), también discute la laminación frente a la coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden seguir otras téc-

## ES 2 339 956 T3

nicas de postextrusión, tales como la reticulación del polímero inducida por radiación y un proceso de orientación biaxial.

5 El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir estructuras de película multicapa usando las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las nuevas composiciones comprenden al menos una capa de la estructura de la película. Similar a la película fundida, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Se puede revestir por extrusión un material de sellado sobre un sustrato o en forma de una monocapa o una mezcla extruida coextruida.

10 Generalmente, para una estructura de película multicapa, las nuevas composiciones descritas en la presente memoria comprenden al menos una capa de la estructura de película multicapa, total. Otras capas de la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de sujeción y/o capas estructurales. Se pueden usar diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellos como más de una capa en la misma estructura de película. Algunos de estos materiales incluyen (por sus siglas en inglés): papel de estaño, nailon, copolímeros de etileno/alcohol vínflico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), PET, polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLD-PE (polietileno de baja densidad lineal), HDPE, LDPE (polietileno de baja densidad), nailon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico) y papel. Generalmente, las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

20 Los polímeros con reología modificada y los compuestos intermedios usados para preparar polímeros con reología modificada se pueden usar solos o en combinación con uno o más polímeros adicionales en una mezcla polimérica. Cuando están presentes polímeros adicionales, se pueden seleccionar entre cualesquiera de los polímeros homogéneos modificados o no modificados, descritos anteriormente para esta invención y/o cualesquiera polímeros heterogéneos modificados o no modificados.

### Ejemplos de la invención

30 Los siguientes ejemplos son para ilustrar esta invención y no para limitarla. Las razones, partes y porcentajes están en peso, salvo que se indique de otro modo. Los ejemplos (Ej) de la invención se designan numéricamente mientras que las muestras comparativas (MC) se designan alfabéticamente y no son ejemplos de la invención.

#### 35 *Muestra Comparativa A (MC A)*

Se preparó una composición polimérica en dos reactores en fase gaseosa en serie, con un catalizador Z-N preparado de acuerdo con la patente de EE.UU. 6.187.866 y la patente de EE.UU. 5.290.745, alimentada a un primer reactor sólo. Primero se hizo el componente de polietileno de APM. Se alimentó cocatalizador TEAL a ambos reactores. 40 Las condiciones de reacción en el reactor APM o primero fueron: H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> típicamente en el intervalo de 0,015 a 0,04:1, C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> típicamente en el intervalo de 0,025 a 0,065:1. La presión parcial de etileno controlada a 20 a 60 psi (138 a 414 kPa), temperatura de reacción de 70 a 85°C. Se usó modo de condensación de isopentano o hexano para control estático. Las condiciones de reacción en el segundo reactor fueron: H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> de 1,6 a 2,0:1. C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> de cero a 0,006:1 con una temperatura del reactor de 105°C a 115°C y presión parcial de etileno de 70 a 110 psi (483 a 758 kPa). 45

El componente de APM presenta un I<sub>21</sub> de copolímero de hexeno de densidad 0,20 a 0,5 g/10 min, 0,925 a 0,932 g/cm<sup>3</sup> con una Mp/Mn de 4 a 8. El componente de BPM presenta un I<sub>2</sub> de 600 a 1.000 g/10 min., 0,965 a 0,980 g/cm<sup>3</sup>, copolímero de hexeno, con una Mp/Mn de 3,5 a 4,5. La concentración de componente de APM es 55 a 65 por ciento de la composición polimérica. La I<sub>2</sub> del producto final es 0,03 a 0,11 g/10 min; I<sub>21</sub> es 5 a 11 g/10 min; la densidad es 0,946 a 0,951 g/cm<sup>3</sup>; Mp/Mn es 22 a 35; CMF (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) es 80 a 150 y CMF (I<sub>21</sub>/I<sub>5</sub>) es 17 a 35. La viscosidad intrínseca estimada a 135°C (basado en Mp SEC) para una I<sub>21</sub> de 0,4 g/10 min es 5,6 a 7,2 dg/l y para 500 MI es 0,5 a 0,7 dg/l. Mp para APM es ~ 225.000 g/mol. Este producto es MC A.

55 Las condiciones del reactor para preparar la resina de la MC A se muestran en la Tabla 1, donde la abreviatura TMP significa tamaño medio de partícula.

60

65

# ES 2 339 956 T3

TABLA 1

*Condiciones del Procedimiento Usado para Preparar la MCA*

Condiciones del Reactor	Componente de APM	Componente de BPM
Temperatura, °C	180	110
Presión, psig (kPag)	282 (1.944)	421 (2.903)
PP C2, psia (kPaa)	40,3 (278)	100,3 (692)
razón H2 a C2	0,028	1,79
razón C6 a C2	0,058	0,003
% en moles de N2	75,9	29,4
% en moles de H2	0,378	41,3
% en moles de C2H4	13,6	23
% en moles de C2H6	0,887	3,99
% en moles de C4H8	0,006	0,02
% en moles de IC5	8,56	2,31
% en moles de C6H12	0,79	0,058
% en moles de Hexano	0	0,069
Caudal de Trietilaluminio (TEAL), lb/h (kg/h)	9,9 (4,49)	4,3 (1,95)
Velocidad de Producción, klb/h (Mg/h)	48,1 (21,8)	35,2 (16,0)
Alimentación UCAT-J, lb/h (kg/h)	18,0 (8,16)	0 (0)
Alimentación de C2, klb/h (Mg/h)	47,0 (21,3)	35,2 (16,0)
Alimentación de C6, lb/h (kg/h)	1.140 (517)	0,019 (0,00862)
Alimentación de H2, lb/h (kg/h)	0,66 (0,30)	112,8 (51,2)
Alimentación de N2, lb/h (kg/h)	1.202 (545)	384 (174)
Alimentación de IC5, lb/h (kg/h)	880 (399)	2 (0,91)
Razón de flujo de C6 a C2	0,024	0,001
Flujo de Ventilación, lb/h (kg/h)	5 (2,27)	40 (18,1)
Peso del Lecho, klb (Mg)	94,8 (43,0)	193 (87,5)
Densidad volumétrica fluidizada superior (DVF), lb/pie <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	12,8 (205)	18,1 (290)

## ES 2 339 956 T3

TABLA 1 (continuación)

Condiciones del Reactor	Componente de APM	Componente de BPM
DVF inferior, lb/pie <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	13,9 ( 223)	20,6 (330)
Nivel del Lecho, pie (m)	37,2 (11,3)	46,5 (14,2)
Tiempo de Permanencia, h	2	2,3
Rendimiento espacio - tiempo (RET), lb/(hpie <sup>3</sup> )[(kg/(hm <sup>3</sup> ))]	7,1 [114]	3,8 [60,9]
Velocidad del gas superficial (VGS), pie/s (m/s)	1,78 (0,543)	1,87 (0,570)
Porcentaje de Condensación, % en peso	6,33	0
Fraccionamiento de la Proporción de Producción, % en peso	57,8	42,2
Ti, µg/g	2,62	1,47
Razón Al a Ti	81,8	93,4
Caudal de Masa Fundida (I <sub>5</sub> ), g/10 min	-	0,35
Caudal de Masa Fundida (I <sub>21</sub> ), g/10 min	0,39	7,84
Razón de caudales, I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	-	22,5
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	927,8	948,9
Densidad Volumétrica, lb/pie <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	23,6 (378)	26,7 (428)
Tamaño medio de partícula (TMP), en (mm)	0,028 (0,711)	0,030 (0,762)
Porcentaje de Materiales Finos, % en peso	2,4	3

Se acoplaron muestras de la MC A con DPO-BSA en la conformación con los procesos preferidos (c) o (e), en el intervalo de 75 a 200 µg/g, siendo 125 a 155 µg/g el nivel más preferido. No hay geles formados como se muestra por las altas valoraciones de FAR y no se consume normalmente el aditivo de fosfato. El producto requiere tecnología especial para mejorar la FAR hasta niveles aceptables de +20 o mejor basado en la tecnología del reactor no la tecnología de la química de la azida. Esto se puede realizar como se explica en la patente de EE.UU. 6.485.662. El producto proporciona tanto una realización de tubería de tipo PE 3408 como una realización de tubería de tipo MRS 10 según ISO 9080, que se define de otro modo con los excelentes valores de PENT y RCP de la parte superior de la mesa de trabajo, como realización de PE 100, como se muestra en la Tabla 2 a la Tabla 4.

La nueva composición de resina incorpora tanto resistencia a la fusión como resistencia al hundimiento, superior, para permitir la formación de todos los diámetros de tubería y espesores de pared como se encuentra comúnmente en los patrones industriales y propiedades de realización de estado sólido superiores. El barrido de la muestra

## ES 2 339 956 T3

ejemplifica la naturaleza superior de la resistencia a la fusión ya que se podía producir tubería de pared de hasta 4 pulg. (100 mm) frente a muestras comparativas MC B o F, que se conocen por los expertos en la materia como con resistencia a la fusión ejemplar. Otros datos de la superioridad en la resistencia a la fusión de la composición novedosa es la mejora de casi 10 veces en la viscosidad a velocidad de cizallamiento de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (Fig. 1). A partir de los cálculos del perfil de velocidad de flujo de la gravedad que es conocido para los expertos en la materia, se calcula que la velocidad de la resina da como resultado una velocidad de cizallamiento en la región  $10^{-5}$ . Así, la medición de la viscosidad muestra que los polímeros de la composición novedosa presentan incluso una viscosidad ligeramente mayor que las muestras comparativas MC B o F, que se validaron en los datos de barrido de la muestra.

La nueva composición de resina también consiste en propiedades de realización superiores necesarias para la realización de PE 100. Los valores de PENT en exceso del de 10.000 e incluso en exceso del de 15.000 horas, en las condiciones de ensayo de PENT aceleradas con 3,0 MPa, demuestran la existencia de crecimiento del agrietamiento lento excepcional y aproximadamente una mejora de 100 veces sobre la resistencia a la fusión de las resinas de tuberías de tecnología punta. La resistencia al impacto para F-2231 también demuestra una sustancial mejora de cuatro veces sobre la de la resistencia a la fusión de resinas de tubería de tecnología punta. La muestra MC A aunque presenta excelente realización del estado sólido, presenta una resistencia a la fusión más deficiente y no puede producir las tuberías de paredes pesadas como antes.

Así, las fabricaciones de tubería han estado buscando continuamente una resina que presentara tanto una excepcional resistencia a la fusión como excepcionales propiedades de realización de estado sólido. La resina de la composición novedosa resuelve ahora este problema en una única resina.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2: Datos de Propiedad Fundamental de Ejemplos de la Resina de Control y de la Invención

	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC B o F (Muestra Comercial)
<b>Condiciones de Acoplamiento</b>						
Nivel de Azida Nominal (ppm)	0	100	0	100	150	No aplicable
Azida calculada a partir de Análisis de Azufre, µg/g	0	148	0	107	141	
Temperatura de Fusión, °C	225	235	258	268	270	-
Proporción de Producción, kg/h	186	186	16.560	16.560	17.510	-
Posición de Entrada, % de abertura	20	20	41	41	39	-
<b>Propiedades de la Resina Fundamental</b>						
Caudal de Masa Fundida, I <sub>2</sub> , g/10 min	0,07	0,03	0,07	0,04	0,03	
Caudal de Masa Fundida, I <sub>5</sub> , g/10 min	0,26	0,15	0,28	0,18	0,12	0,27

(Tabla 2 Continúa)	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC B o F (Muestra Comercial)
Caudal de Masa Fundida, $I_{10}$ , g/10 min	1,06	0,74	1,10	0,86	0,62	
Caudal de Masa Fundida, $I_{21}$ , g/10 min	6,47	4,7	6,4	5,3	4,9	8,4
Razón de caudales, $I_{21}/I_5$	24,9	31,3	23,3	29,4	40,8	31
Razón de caudales, $I_{21}/I_2$	98,0	146,9	91,4	132,5	163,3	-
Razón de caudales, $I_{10}/I_2$	16,1	23,2	15,7	21,5	20,7	-
Densidad, g/cc	0,9499	0,9494	0,9489	0,9483	0,9479	0,9454
Niveles de Antioxidante						
Principio activo Irganox - 1010, µg/g	1.137	1.021	1.119	1.442	1.464	
Fosfito Total, µg/g	1.245	1.023	1.220	1.178	1.065	-
Fosfito Activo, µg/g	1.101	936	1.162	1.119	1.009	-
Fosfito Inactivo, µg/g	144	87	59	59	56	-
Porcentaje de Fosfito Activo	88	91	95	95	95	-

Tabla 3: Datos de Propiedad Estructural de Ejemplos de Resina de Control y de la Invención

	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3
<b>Datos de DSC</b>					
Punto de Fusión, °C	130,5	130,9	130,8	131,0	131,0
Calor de Fusión, J/g	209	206	197	190	190
Punto de Cristalización, °C	117,1	117,2	117,0	116,6	116,8
Calor de Cristalización, J/g	202	207	195	190	189
Estabilidad Térmica, °C	250,1	244,5	248,3	249,7	243,5
<b>Datos de ATREF</b>					
Fracción de HD, %	80,6	79,8	78,6	80,8	81,1
Fracción de Purga, %	9,5	10,3	10,9	10,1	9,7
M <sub>v</sub> Purga	77.800	84.000	109.000	102.000	114.000
Av M <sub>v</sub>	116.000	117.000	123.000	135.000	134.000
M <sub>v</sub> RCC	120.000	121.000	125.000	139.000	136.000

Tabla 3 Continúa

	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3
<b>Datos de GPC</b>					
GPC Convencional					
$M_n$ , g/mol	12.250		6.210	6.870	5.840
$M_p$ , g/mol	225.600	-	200.840	214.800	259.000
$M_z$ , g/mol	985.000	-	983.100	1.030.000	1.320.000
$M_p/M_n$	18,4	-	32,3	31,3	44,3
<b>GPC Absoluto</b>					
$M_n$ , g/mol	14.500	14.100	8.162	11.023	8.868
$M_p$ , g/mol	256.000	258.600	202.200	208.350	240.000
$M_z$ (BB), g/mol	1.042.500	1.108.000	889.000	925.500	1.145.000
$M_z$ (abs), g/mol	1.224.000	1.310.000	927.000	929.600	1.053.000
$M_{z+1}$ , g/mol	1.900.000	2.004.000	1.628.000	1.736.000	2.079.000
$M_z/M_p$	4,78	5,07	4,59	4,46	4,39

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

**Tabla 3 Continúa**

	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3
<b>Datos de RMS de Reología</b>					
Viscosidad a $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Pa s	179.000	336.000	157.000	272.000	340.000
Viscosidad a $10^{+2} \text{ s}^{-1}$ , Pa s	2.821	2.796	2.751	2.646	2.699
Razón de (Visc a $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) / (Visc a $10^{+2} \text{ s}^{-1}$ )	63	120	57	103	126
G'/G'' a $10^{-2} \text{ s}^{-1}$	0,35	0,71	0,34	0,69	0,79
G'/G'' a $10^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,51	0,77	0,50	0,73	0,82

Tabla 4: Datos de Propiedades Físicas de Ejemplos de la Resina de Control y de la Invención

Propiedades	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC B o F (Muestra Comercial)
Resistencia a la Rotura por Tracción, psi (MPa)	5.700 (39,3)	5.660 (39,0)	5.820 (40,1)	5.220 (36,0)	5.260 (36,3)	-
Elongación a la Rotura %	770	700	680	660	705	850
Límite Elástico, psi (MPa)	3.512 (24,2)	3.620 (25,0)	3.150 (21,7)	3.030 (20,9)	2.910 (20,1)	3.200 (22,1)
Alargamiento en el Límite Elástico, %	-	-	4,6	4,1	3,9	-
Módulo de Flexión, kpsi (GPa)	173 (1,19)	171 (1,18)	179 (1,23)	171 (1,18)	184 (1,27)	120 (0,827)
Módulo Secante al 1 %, kpsi (GPa)	149 (1,03)	122 (0,841)	153 (1,05)	154 (1,06)	152 (1,05)	-
Módulo Secante al 2 %, kpsi (GPa)	125 (0,862)	144 (0,993)	127 (0,876)	128 (0,883)	127 (0,876)	-

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

(Tabla 4 Continúa)	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC B o F (Muestra Comercial)
PENT, h a 3,0 MPa	6.000 a 9.990	>15,500	-	-	>6.000	<200
RCP Parte Superior Mesa de Trabajo, kJ/m <sup>2</sup>	400	453	-	-	-	108
Realización de Rotura	-	-	-	-	-	-
interceptación 100.000 h a 23°C, psi (MPa)	-	1.590 (11,0)	-	-	1.530 (10,5)	*
interceptación 100.000 h a 60°C, psi (MPa)	-	1.067 (7,36)**	-	-	1.057 (7,29)**	***

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

(Tabla 4 Continúa)	MC A	Ejemplo 1	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC B o F (Muestra Comercial)
interceptación 100.000 h a 80°C, psi (MPa)	-	706 (4,87)	-	-	778 (5,43)	-
interceptación 50 años a 23°C, MPa	-	10,6	-	-	10,1	-
interceptación 50 años a 60°C, MPa	-	7,2	-	-	7,1	-
interceptación 50 años a 80°C, MPa	-	4,5	-	-	5,1	-
Valoración del Aspecto de la Película (FAR)	40	40	40	50	50	-

\*Satisface Clase Células 345464C por ASTM D-3350; \*\* Satisface base de diseño hidrostático a 60°C 1.000 psi (6,89 MPa);

\*\*\* Satisface base de diseño hidrostático a 60°C 800 psi (5,51 MPa).

## ES 2 339 956 T3

Los datos de realización de rotura de tubería indicados en la Tabla 4 se generaron en tuberías preparadas por las condiciones de extrusión indicadas en las siguientes Tablas 5 y 6 y ensayados por ASTM D 1598 y analizados por ASTM D 2837-99 e ISO 9080-99.

TABLA 5

*Condiciones de Extrusión de la Tubería de la Resina Inventiva  
para Ensayo de Rotura*

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 3
MB CB 0092, % en peso	6,50	6,50
Temps Zona de Calentamiento		
Zona 1, °F (°C)	350 (177)	380 (193)
Zona 2, °F (°C)	370 (188)	390 (199)
Zona 3, °F (°C)	380 (193)	400 (204)
Zona 4, °F (°C)	390 (199)	410 (210)
Zona 5, °F (°C)	400 (204)	438 (226)
Boquilla, °F (°C)	409 (209)	-
Sonda - Fusión, °F (°C)	425 (218)	-
Presión del Cilindro		
Descarga (la más alta), psig (MPag)	2.080 (14,3)	2.090 (14,4)
Descarga (la más baja), psig (MPag)	2.020 (13,9)	2.030 (14,0)
Velocidad del Tornillo, rad/s (rpm)	6,5 (62)	7,3 (70)
Volts Motor, volts	200	230
Amps Motor, % Carga Total	47	40
Velocidad del Jalador, pie/min (m/min)	9,3 (2,8)	9,5 a 9,7 (2,9 a 3,0)
Velocidad, lb/h (kg/h)	119,2 (54,1)	121,2 (55,0)
Presión, en Hg (kPag)	10 (33,9)	9 (30,5)

## ES 2 339 956 T3

TABLA 5 (continuación)

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Brillo DE	Bien	Bueno
Brillo DI	Bien	Muy bueno
Rugosidad DE	Bien	Buena
Rugosidad DI	Bien	Buena
Geles	No	No
Depositado en la Boquilla	Bien	
Humo	Normal	Normal
Olor	Normal	Normal
Dimensión de la Tubería		
DE, en (mm)	1,325 a 1,328 (33,65 a 33,73)	1,328 a 1,332 (33,73 a 33,83)
Pared (la más alta), en (mm)	0,130 (3,30)	0,129 (3,28)
Pared (la más baja), en (mm)	0,115 (2,92)	0,124 (3,15)

## ES 2 339 956 T3

TABLA 6

*Condiciones de Extrusión de Tubería de Resina Inventiva y de Control  
para Ensayo de Rotura*

<b>Propiedad</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Control A</b>
MB CB 0092, % en peso	6,5	6,5
PA, porcentaje en peso	2,1	2,1
Temps Zona Calentamiento	Real	Real
Zona 1, °F (°C)	350 (177)	350 (177)
Zona 2, °F (°C)	370 (188)	370 (188)
Zona 3, °F (°C)	380 (193)	380 (193)
Zona 4, °F (°C)	390 (199)	390 (199)
Zona 5, °F (°C)	400 (204)	404 (207)
Boquilla, °F (°C)	409 (209)	409 (209)
Sonda - Fusión, °F (°C)	425 (218)	427 (219)
<b>Presión del Cilindro</b>		
Descarga (la más alta), psig (MPag)	2.080 (14,3)	2.030 (14,0)
Descarga (la más baja), psig (MPag)	2.020 (13,9)	1.980 (13,7)
Velocidad del Tornillo, rad/s (rpm)	6,5 (62,25)	6,5 (62,28)
Volts Motor, volts	200	200
Amps Motor, % Carga Total	47	47
Velocidad del Jalador, pie/min (m/min)	9,3 (2,8)	9,3 (2,8)
Velocidad, lb/h (kg/h)	119,2 (54,1)	116,3 (52,8)
Presión, en Hg (kPag)	10 (33,9)	5 (16,9)

## ES 2 339 956 T3

TABLA 6 (continuación)

Propiedad	Ejemplo 1	Control A
Brillo DE	Bien	Sin Brillo
Brillo DI	Bien	Bien
Rugosidad DE	Bien	Bien
Rugosidad DI	Bien	Bien
Geles	No	No
Depositado en la Boquilla	Bien	Alguna acumulación
Humo	Normal	Normal
Olor	Normal	Normal
Dimensión de la Tubería		
DE, en (mm)		
Pared (la más alta), en (mm)	0,130 (3,30)	0,131 (3,33)
Pared (la más baja), en (mm)	0,120 (3,05)	0,122 (3,10)

### Ejemplos 2 y 3

#### *Muestra Comparativa B: Muestra de Extrusión de Tubería de Pared Pesada de Diámetro Grande*

Se prepararon tuberías de MC B y Ejemplos 2 y 3 como se muestra en la Tabla 5. La MC B es una resina de tubería comercial DGDP-2485. La MC F o DGDB-2480 incorpora la misma tecnología de tubería que la MC B. DGDP-2485 es un producto de tubería catalizado por cromo y se prepara de acuerdo con la patente de EE.UU. 6.022.933. Los ejemplos 2 y 3 son resina de la MC A acoplada con niveles de azida nominales de 100 y 150  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. El equipo usado fue extrusor de cilindro liso estándar (L/D 30 a 1) con cinco zonas de calentamiento del cilindro. La boquilla usada tenía un diámetro interno de 24,89 pulg. (0,6322 m) y un tamaño del mandril de 19,99 pulg. (0,5079 m). Se empleó un método de encolado a presión para conformar la tubería. El método de encolado a presión para tubería de gran diámetro es uno en que se emplea una serie de tapones flotantes para cerrar herméticamente y se usan aproximadamente 12 psi (82,7 kPa) de presión de gas para forzar a subir a la resina contra el manguito de encolar. Se puede mantener la presión o cambiarla ajustando la abertura de una válvula más pequeña que está unida al tapón final. Esto también permite la entrada y aspiración de gas del interior de la tubería durante el enfriamiento. Debido al volumen interno relativamente más pequeño del tamaño de la tubería de 24 pulg. (0,61 m), la disipación de calor en el interior de una tubería de pared pesada de menores tamaños es incluso peor de controlar comparado con el de los tamaños mayores con el mismo espesor de pared, por ejemplo, 24 pulg. (0,61 m) de RDP (Razón de Dimensión Estándar) 7,3 frente a 36 pulg. (0,914 m) de RDP 11 con espesor de pared similar. La RDP es igual al diámetro externo dividido por el mínimo espesor de pared. Por lo tanto, este estudio de pared pesada de 24 pulg. (0,61 m) fue el último ensayo para esta resina de tubería. Se dice que cualquier resina de tubería que se puede preparar con éxito en tubería de pared pesada de 24 pulg. (0,61 m) usando un método de encolado a presión se puede preparar lo más probablemente con éxito en tuberías de tamaño mayor con al menos espesor de pared igual o más pesado.

La línea de extrusión de tubería usada para este estudio tiene una cámara de encolado de 8 pies 2 pulg. de longitud (2,39 m) y la abertura entre la caja de encolado y la cámara de pulverización de agua es 10 pies 3 pulg. (3,12 m). La cámara de pulverización de agua tiene 57 pies de largo (17,4 m). No tiene lugar más enfriamiento después de esta cámara excepto por enfriamiento al ambiente. El enfriamiento con agua fue de 60°F (15,6°C) que es razonablemen-

## ES 2 339 956 T3

te consecuente permanentemente. No se emplea encolado al vacío en estos tamaños grandes debido a su coste y a problemas de flotabilidad de la tubería.

5 La extrusión del Ejemplo 2 produjo una tubería que estaba dentro de la tolerancia de espesor de la pared del tamaño de 24 pulg. (0,61 m) de RDP 7,3 (3,3 pulg. (84 mm) de la pared). El cambio al Ejemplo 3 para el mismo tamaño de tubería también produjo tubería dentro de la especificación. El cambio a RDP 6 (pared de 4,0 pulg. (100 mm)) dio como resultado un espesor de pared uniforme alrededor del diámetro de la tubería completa.

10 Las observaciones de la fabricación de tubería de resina inventiva son como sigue. 1) El perfil de temperatura para las resinas inventivas frente a una resina patrón industrial DGDP-2485 requirió ser reducido en el extremo frontal a 350°F (177°C) y después en las dos últimas secciones 325°F (163°C). 2) Se ajustó la velocidad del extrusor desde 3,7 rad/s (35 rpm) para la DGDP-2485 a aproximadamente 4,9 rad/s (47 rpm) para las resinas inventivas. 3) Las presiones de descarga permanecieron igual y la corriente eléctrica fue igual a 20 menos en una base de 380 amperios para la resina DGDP-2485. 4) La temperatura de fusión aumentó de 388 a 403°F (198 a 227°C). 5) La superficie exterior de la tubería no cambió. 6) El espesor de la pared estuvo dentro de las especificaciones tanto para el Ejemplo 2 como para el Ejemplo 3 y las libras por pie de tubería fueron aproximadamente 92 (302 kg/m).

15 Los ajustes de la boquilla usados se indican en la Tabla 7.

20 TABLA 7

25 *Ajustes de la Abertura de la Boquilla*

Posición	Abertura de Boquilla
Parte superior	3,03 pulg (0,0770 m)
las 3	2,53 pulg (0,0643 m)
Fondo	1,92 pulg (0,0488 m)
las 9	2,35 pulg (0,0597 m)

30 La boquilla presenta un casquillo de flotación de manera que se pueda ajustar la parte superior, el fondo y ambos laterales. En este estudio sólo se hicieron los ajustes necesarios para preparar la parte superior y el fondo suficientemente uniformes (por ejemplo, excentricidad menor que 12%) para la valoración de la resistencia a la fusión. La variación del espesor de la pared de la tubería estuvo dentro de la tolerancia para el tamaño de la tubería. La separación de la abertura de la boquilla desde la parte superior al fondo se definió como normal para este tamaño. El diámetro exterior caliente de la tubería y el diámetro exterior final estuvieron dentro de los intervalos esperados.

35 La velocidad total de salida fue de 780 lb/h (353 kg/h) para tubería RDP 7,3 y 650 lb/h (295 kg/h) para tubería RDP 6 y 5.

40 Las condiciones de extrusión de tubería de paredes pesadas de diámetro grande y las dimensiones de la tubería se dan en la Tabla 8. Los datos de la Tabla 8 se generaron usando un tamaño de boquilla de 23,892 pulgadas (0,607 m), un tamaño de mandril de 19,998 pulgadas (0,508 m) y un "primer tamaño" de 24,678 pulgadas (0,601 m).

Tabla 8: Muestra de Extrusión de Tubería de Pared Pesada de Diámetro Grande y Datos de Excentricidad de Espesor de Pared

	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 6,0	24 pulg (0,610 m) RDP 5,0
<b>Resina</b>	<b>MC B</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>
Velocidad del Extrusor, rad/s (rpm)	3,7 (35,1)	4,9 (46,7)	4,9 (46,7)	4,9 (46,7)	4,9 (46,7)
Despegue, pulg/min (mm/min)	1,74 (44,2)	1,74 (44,2)	1,74 (44,2)	1,08 (27,4)	1,03 (26,2)
Velocidad, lb/h (kg/h)	772 (350)	778 (353)	780 (354)	650 (295)	650 (295)
Temp. del Extrusor °F (°C)	380 (193)	360 (182)	360 (182)	360 (182)	360 (182)
Presión de Calentamiento, psig (MPag)	4.453 (30,7)	4.464 (30,8)	4.464 (30,8)	4.226 (29,1)	4.226 (29,1)
Temp. del Cilindro °F (°C)	411, 392, 369, 350, 300, 300 (211, 200, 187, 177, 149, 149)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)
Temperatura de fusión °F (°C)	388 (198)	420 (216)	403 (206)	403 (206)	403 (206)
Temp. del Calentador Aceite °F (°C)	405 (207)	380 (193)	390 (199)	390 (199)	390 (199)
Temp. del Secador °F (°C)	125 (51,7)	100 (37,8)	125 (51,7)	125 (51,7)	125 (51,7)
Velocidad de Secador, lb/h (kg/h)	772 (350)	780 (354)	780 (354)	650 (295)	650 (295)

(Tabla 8 Continúa)	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 6,0	24 pulg (0,610 m) RDP 5,0
Resina	MC B	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 3
Aire (Control DE), psig (kPag)	12 (82,7)	12 (82,7)	12 (82,7)	11,6 (80)	11,6 (80)
Indicador de Presión de la Zona, psig (kPag)	3,0 (20,7)	3,0 (20,7)	5,0 (34,5)	7,0 (48,3)	7,0 (48,3)
DE Caliente, mm	625,7	626	626	624,25	624,25
Espesor de la Pared, mm	las 12 = 84,80	las 12 = 83,28	las 12 = 82,64	las 12 = 108,68	las 12 = 121,40
Espesor de la Pared, mm	la 1 = 86,00	la 1 = 85,12	la 1 = 86,65	la 1 = 111,50	la 1 = 119,07
Espesor de la Pared, mm	las 2 = 88,25	las 2 = 90,88	las 2 = 87,92	las 2 = 111,30	las 2 = 127,31
Espesor de la Pared, mm	las 3 = 87,90	las 3 = 91,22	las 3 = 87,37	las 3 = 106,92	las 3 = 144,30

Tabla 8 Continúa

	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 6,0	24 pulg (0,610 m) RDP 5,0
<b>Resina</b>	<b>MC B</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>
Espesor de la Pared, mm	las 4 = 88,00	las 4 = 88,17	las 4 = 85,40	las 4 = 101,10	las 4 = 163,50
Espesor de la Pared, mm	las 5 = 87,88	las 5 = 86,63	las 5 = 86,86	las 5 = 102,52	las 5 = 180,10
Espesor de la Pared, mm	las 6 = 87,60	las 6 = 85,75	las 6 = 87,54	las 6 = 102,08	las 6 = 181,60
Espesor de la Pared, mm	las 7 = 85,60	las 7 = 90,44	las 7 = 90,35	las 7 = 107,10	las 7 = 169,50

Tabla 8 Continúa

	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 7,3	24 pulg (0,610 m) RDP 6,0	24 pulg (0,610 m) RDP 5,0
<b>Resina</b>	<b>MC B</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 3</b>
Espesor de la Pared, mm	las 8 = 86,96	las 8 = 91,61	las 8 = 91,81	las 8 = 108,32	las 8 = 158,90
Espesor de la Pared, mm	las 9 = 87,00	las 9 = 91,78	las 9 = 89,30	las 9 = 108,16	las 9 = 148,44
Espesor de la Pared, mm	las 10 = 86,70	las 10 = 87,33	las 10 = 84,87	las 10 = 103,70	las 10 = 143,55
Espesor de la Pared, mm	las 11 = 85,70	las 11 = 85,27	las 11 = 83,30	las 11 = 102,46	las 11 = 131,03
Excentricidad, %	3,91	9,26	9,99	9,33	34,43

## ES 2 339 956 T3

La mejora en las características de la tubería se cree debida al aumento de casi 10 veces en la viscosidad de fusión de la composición acoplada a velocidades de cizallamiento muy bajas de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  rad/s, como se muestra en la Figura 1.

5 Como se describe en la descripción de los Métodos de Ensayo, los datos del estado estacionario de la medición de la fluencia se combinaron con la curva de viscosidad de DMS para extender el intervalo accesible de velocidades de cizallamiento por debajo de  $10^{-6}$  s<sup>-1</sup> y equipado con el modelo Carreau-Yasuda de 4 parámetros para la ecuación 11 definida previamente.

10

$$\eta = c_1 (1 + (c_2 \dot{\gamma})^{c_3})^{(c_4 - 1)/c_3} \quad (11)$$

15

Los valores de los parámetros de Carreau-Yasuda se dan en la Tabla 9.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 9: Valores Calculados de los Parámetros de Carreau-Yasuda

	MC B	MC B	MC A	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 3
	190°C	170°C	190°C	170°C	190°C	170°C	190°C	170°C
C1	4,30E+07	3,01E+07	6,51E+05	6,97E+05	2,54E+07	1,92E+07	1,17E+08	6,12E+07
C2	4,6077	2,8825	0,133	0,06784	0,03329	0,206	9,7602	3,8445
C3	0,09971	0,1089	0,2008	0,2101	0,1036	0,1183	0,09939	0,1117
C4	0,04443	0,01273	-0,1174	-0,2569	-0,2494	-0,1685	0,03307	-0,02598

**Tabla 10: Comparación de las Condiciones de Extrusión de Resina Inventiva y de Control y Realización de Película**  
**DATOS DE LA LÍNEA DE EXTRUSIÓN DE PELÍCULA ALPINE**

Producto	MC C	MC A	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Nivel de Azida Nominal, µg/g	No aplicable	0	100	150
Temperatura de Fusión °F (°C)	409 (209)	410 (210)	410 (210)	410 (210)
Corriente del Tornillo, amperios	63	76	78	78
Presión, psig (MPag)	5.590 (38,5)	5.940 (40,9)	5.760 (39,7)	5.570 (38,4)
Velocidad, lb/h (kg/h)	99,9 (45,3)	100,1 (45,4)	100,8 (45,7)	100,4 (45,5)
Velocidad del Tornillo, rad/s (rev/min)	8,6 (81,8)	9,1 (86,5)	9,1 (86,5)	9,0 (85,9)
Perforación de 0,5 milipulg. (13 µm), gramos	333	363	471	135
Perforación de 1,0 milipulg. (25 µm), gramos	278	390	414	216
Estabilidad Vertical de Burbuja pie/min (m/s)	350 (1,78)	-	350 (1,78)	350 (1,78)
Estabilidad Transversal de Burbuja, pasa/no pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
FAR	40	40	50	50

## ES 2 339 956 T3

### *Ejemplo de Película*

Se produjeron películas de las resinas de la MC C y la MC A y también de la resina de los Ejemplos 2 y 3, como se muestra en la Tabla 10. Se prepararon las películas con las condiciones del procedimiento indicadas en la Tabla 10, con el equipo y las condiciones de elaboración en la sección del método de ensayo de la estabilidad de burbuja, anterior.

La modificación de la azida mejoró la estabilidad de burbuja a niveles comercialmente aceptables. Lo que fue inesperado fue que la resistencia al impacto de un punzón de la resina del Ejemplo 2 mostrara niveles superiores de resistencia al impacto de un punzón a los de la resina de la MC C comparativa, dando una combinación superior de estabilidad de burbuja/resistencia al impacto de un punzón. Cuando se extruyó el Ejemplo 2 en película resultó una estabilidad de burbuja equivalente a altos niveles y mejoras en la resistencia al impacto de un punzón sobre un patrón industrial de 40 a casi 50 por ciento sobre película de 0,5 y 1,0 milipulg. (12,5 y 25  $\mu\text{m}$ ), respectivamente y casi 30 y 5 por ciento sobre la resina de control de la MC A en película de 0,5 y 1,0 milipulg. (12,5 y 25  $\mu\text{m}$ ), respectivamente. Por lo tanto, la invención mejora la estabilidad de burbuja con niveles aumentados de la resistencia al impacto de un punzón. Se encontró que la resina del Ejemplo 3 presentaba resistencia inferior al impacto de un punzón. Así que hay un intervalo óptimo de acoplamiento que consigue esta mejora. A partir de una perspectiva de utilidad de la resina a velocidades de cizallamiento bajas la viscosidad mejoró por un orden de magnitud sin sacrificar capacidad para ser extruída y se mantuvieron o mejoraron las propiedades de realización de estado sólido. Los otros resultados inesperados fueron que la reacción de acoplamiento no interfería con el envase de estabilización y no se desarrollaron geles en el proceso de peletización.

Los fabricantes están siempre buscando propiedades de realización de estado sólido mejoradas a procesabilidad equivalente o mejorada. El Ejemplo 2 resuelve este problema teniendo una combinación mejorada de estabilidad de burbuja/resistencia al impacto de un punzón. Esto puede conducir potencialmente a películas infracalibradas.

### *Ejemplo de Artículo Moldeado por Soplado*

La modificación postreactor de acoplamiento de azida de resinas ayuda al moldeo por soplado por incremento de la resistencia a la fusión y la disminución del hundimiento del parison. Esto permite la producción de grandes partes a espesores de pared infracalibrados. Por otra parte, la rigidez mejorada de la resina permite el apilado vertical de 5 bidones frente a los 3 bidones límite de resinas moldeadas por soplado, patrones, establecidas. La mayor densidad mejora la rigidez sin sacrificar la realización de ESCR, que es posible debido a que el diseño de la nueva resina ha aumentado selectivamente comonomero en el componente de APM.

La combinación mejorada de propiedades obtenida por la resina inventiva (Ejemplos 2 y 3) se demuestra en la Tabla 11 y las Figuras 2 y 3. La comparación de la viscosidad a bajo cizallamiento (frecuencia de 0,02 rad/s) en la Figura 2 muestra que las resinas inventivas presentan resistencia al hundimiento mejorada o equivalente para productos moldeados por soplado de partes grandes establecidas (LPBM, por sus siglas en inglés). La disminución en la resina inventiva de tan delta (Figura 3) es el resultado de reticulación incrementada acompañada por un incremento en la elasticidad y resistencia a la fusión en el acoplamiento. Las resinas inventivas presentan procesabilidad mejorada (Tabla 11), como se demuestra por el bajo hinchamiento inherente (permite mayor control de la programación del parison, velocidad más rápida de la línea) de las resinas de Ziegler-Nata, mayor fluidificación por cizallamiento (razón de viscosidad a 0,02 rad/s a viscosidad a 200 rad/s) y mayor razón de flujo de fusión, distribución de peso molecular más amplia, impartida por el diseño bimodal combinado con el acoplamiento de azida. Las resinas inventivas presentan mejores propiedades de resistencia al impacto y un equilibrio superior de rigidez ESCR comparado con los productos existentes.

(Tabla pasa a página siguiente)

**Tabla 11: Comparación de " Equilibrio de Tratamiento /ESCR/ Rigidez, Superior " de Ejemplos Inventivos con Muestras de Control para la Aplicación de Moldeo por Soplado**

Propiedad	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC A	MC 0	MC E
Densidad, g/cc	0,9483	0,9479	0,9489	0,9545	0,9524
Caudal de Masa Fundida, $l_{21}$ , g/10 min	5,3	4,9	6,4	5,6	15,1
Caudal de Masa Fundida, $l_5$ , g/10 min	0,18	0,12	0,28	0,16	0,64
Razón de caudales, $l_{21}/l_5$	29	41	23	36	24
Hinchamiento a $t_{1.000}$ , s	4,8	5,0	4,5	8,5	9,7
Hinchamiento a $t_{300}$ , s	14,6	15,6	14,1	28,1	28,3
Viscosidad a $0,02 \text{ s}^{-1}$ , Pa s	202,719	249,106	147,464	256,210	117,262
Razón de (Visc a $0,02 \text{ s}^{-1}$ )/(Visc a $200 \text{ s}^{-1}$ )	133	161	88	185	110

Tabla 11 Continúa

Propiedad	Ejemplo 2	Ejemplo 3	MC A	MC D	MC E
Impacto de Izod, pie lb/pulg (N m/m) a 23°C	14,9 (796)	15,6 (833)	14,8 (790)	-	5,59 (299)
Impacto de Izod, pie lb/pulg (N m/m) a -40°C	8,50 (454)	7,02 (375)	6,24 (33,3)	-	2,00 (107)
Impacto por Tracción, pie libra/pulg <sup>2</sup> (kNm/m <sup>2</sup> )	324 (679)	332 (696)	279 (585)	277 (581)	185 (388)
Módulo Secante al 2%, kpsi (GPa)	128 (0,883)	127 (0, 876)	127 (0,876)	153 (1,05)	136 (0,938)
Módulo de Flexión, kpsi (GPa)	171 (1,18)	184 (1,27)	179 (1,23)	223 (1,54)	199 (1,37)
ESCR, F50, Igepal 10%, h	>1.000	>1.000	>1.000	167	110

## ES 2 339 956 T3

### Acoplamiento de Azida de Resina Catalizada por Cr

Lo siguiente es la descripción del proceso de reacción, junto con el proceso de peletización y la descripción del producto, incorporando cada uno la invención de tecnología para extrusión de lámina gruesa y termoconformado y en particular, termoconformado de resina de HDPE de grado lámina. Otras aplicaciones pueden incluir moldeo por soplado de la resina para envases de gran tamaño y la preparación de películas y tuberías. Cada aplicación se beneficiará de resistencia a la fusión mejorada (cuando se mide por ARES Rheotens) y viscosidad a velocidad de cizallamiento baja, mejorada, sin sacrificar la capacidad para ser extruída y aunque se mantengan propiedades de realización de estado sólido, críticas.

### Síntesis de Polímeros Representativa

El catalizador usado fue UCAT<sup>TM</sup>-B300, un catalizador de CrO, modificado con un compuesto de Ti(OR)<sub>4</sub> y, en particular, un compuesto de Ti(O-iPr)<sub>4</sub>. La UCAT<sup>TM</sup> es la marca registrada y es una propiedad de Union Carbide Corporation y The Dow Chemical Company.

La polimerización tuvo lugar en un solo lecho fluidizado, reactor de fase gaseosa, con catalizador de UCAT<sup>TM</sup>-B 300, alimentado como catalizador soportado o como catalizador en suspensión acuosa o en forma de disolución. Se añadió oxígeno al reactor para ajustar las propiedades de flujo de la masa fundida y para aumentar la incorporación del comonomero. Las razones de flujo de O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> estuvieron en el intervalo de 0,005 - 0,050 ppm. Las temperaturas de reacción variaron de 90 a 105°C en la producción de las resinas. La razón H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> estuvo en el intervalo de 0,02 a 0,10. Las presiones parciales de C<sub>2</sub> estuvieron en el intervalo de 517 a 1.896 kPa (75 a 275 psi). Las razones C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> estuvieron en el intervalo de 0,001 a 0,004, en ambos reactores. La productividad del cromo estuvo en el intervalo de 1 a 5.000.000 libras por libra. Los tamaños de partícula del producto típicos fueron como sigue: tamaño medio de partícula de 0,020 a 0,045 pulgadas (0,51 mm a 1,1 mm), con una densidad volumétrica en el intervalo de 0,32 - 0,56 g/cc (20-35 libras por pie cúbico). Los materiales finos representaron en general menos del 9 por ciento en peso por un tamiz de malla 120, preferiblemente menos de 1 por ciento en peso por un tamiz de malla 120 y lo más preferiblemente menos de 0,5 por ciento en peso por un tamiz de malla 120. Se puede mezclar el polímero con otros aditivos y se mezcló típicamente con uno o más estabilizantes, tales como Irganox-1010 e Iragox-168.

### Caracterización de Producto (Resina Base)

El índice de fusión del producto, cuando se mide por MI21, estuvo en el intervalo de 5-20 g/10 min. La densidad estuvo en el intervalo de 0,940-0,955 g/cc. La distribución de peso molecular, cuando se mide por MI21/MI2, estuvo en el intervalo de 75 a 200 o en el intervalo de "Mp/Mn" de 7-25. Se usó hexeno como comonomero. Las condiciones de polimerización y las propiedades de la resina base (etileno/1-hexeno aleatorio) se indican a continuación.

### Condiciones de Polimerización

40	Temperatura °C	99
	Presión Total MPa (psig)	2,40 (348)
45	Presión Parcial de Etileno MPa (psi)	1,72 (249)
	Razón Molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,05
	Razón Molar C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,0019
50	Razón de Flujo O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,023
	Velocidad del Alimentador de Catalizador (inyección/min)	1,0
55	Velocidad del Gas Superficial m/s (pie/s)	0,515 (1,69)
	Lecho en Peso kg (lb)	36,6 (80,7)
60	Velocidad de Producción g/s (lb/h)	3,73 (29,6)
	Tiempo de Permanencia (h)	2,72
	Densidad Volumétrica Fluidizada g/cc (lb/pie <sup>3</sup> )	0,306 (19,1)
65	RET kg/hm <sup>3</sup> (lb/h/pie <sup>3</sup> )	448 (7,0)

## ES 2 339 956 T3

### *Propiedades de la Resina Base*

5	MI(12) Reactor	0,14
	MI(15) Reactor	0,66
10	FI(121) Reactor	12,6
	CMF (I21/I2) Reactor	92,6
	CMF (I21/I5) Reactor	19,1
15	Densidad (g/cc)	0,9486
	Cr Residual	0,28
20	Densidad Volumétrica Depositada g/cc (lb/pie <sup>3</sup> )	0,48 (30,2)
	TMP cm (pulg)	0,094 (0,037)
	Materiales Finos (por Tamiz de 120)	0,252

25

Se acopló el polímero a azida postreactor con DPO-BSA ((4,4'-difeníl óxido)-bis(sulfonil azida)) en forma de una masa fundida molecular (MM) y en el intervalo de 50 - 200 ppm o 25 - 200 ppm, DPO-BSA, siendo el intervalo óptimo de 75-125 ppm de DPO-BSA en presencia de los aditivos de estabilización, tales como Irganox-1010 e Irgafos-168.

30

Masa Fundida Molecular (MM) es el nombre comercial de mezcla/mixtura eutéctica 3:1 de Irganox 1010 y DPO-BSA. Se añadió Carbowax 400 en el intervalo de 50-600 ppm para retener el color durante la mezcla de la resina. Se añadió la MM como cualquier otro aditivo al mezclador. No se forman geles y no se consume típicamente ni el aditivo fenólico ni el de fosfito. El producto final presentó resistencia a la fusión mejorada, comparado con la materia prima de entrada o el producto peletizado no modificado. Se midió la resistencia a la fusión mejorada mediante reología a velocidad de cizallamiento baja, resistencia a la fusión Rheotens y viscosidad extensional a 1, 10, 20 pulg/pulg/s.

35

40

La "Masa Molecular Fundida (MM)" es la forma específica del producto de acoplamiento de la azida recibido del fabricante. Es esencialmente una razón molar 1:3 de BSA con Irganox 1010. Esto no es una mezcla física, sino más bien una mezcla coprecipitada. Esta mezcla es esencialmente un eutéctico, cuyo punto de fusión se puede afinar durante algún intervalo preparando el producto a diferentes niveles de cristalinidad. Se puede encontrar una descripción más completa de esta mezcla en la patente de EE.UU. 6.776.924. La masa molecular fundida se trata justo como un aditivo y se añade junto con los otros aditivos en el envase de aditivos en la facilidad de fabricación.

45

Se realizó acoplamiento con azida en un extrusor ZSK-30. Después se analizaron en las muestras datos de caracterización de resina básica y propiedades reológicas. Después se preparó lámina termoconformada. Las formulaciones de la resina se indican en la Tabla 12.

50

La Resina Comercial S (Com. S) es una resina Solvay Fortiflex G50-100 (copolímero a base de polietileno con densidad de 0,952 g/cc y un MI2 de 10,5 g/10 min). La Resina Comercial M (Com. M) es una resina Chevron-Phillips Marlex HXM 50-100 (copolímero a base de polietileno con densidad de 0,948 g/cc y un MI2 de 10,0 g/10 min). La resina D5110 es un copolímero de etileno/1-hexeno en fase gaseosa con densidad de 0,950 g/cc y un MI2 de 10 g/10 min y un MI21/MI5 de 22,5.

55

Las condiciones de extrusión representativas se indican en la Tabla 13 y las propiedades de la resina se indican en la Tabla 14.

60

65

Tabla 12: Formulaciones de Resina

Resina Base	Com. S	Com. M	D5110	Control	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Resina (% en peso)	100	100	100	99,8	99,789	99,778	99,767	99,756	99,746	99,735
I-1.010 (% en peso)				0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
I-168 (% en peso)				0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MM BSA (% en peso)*					0,011	0,022	0,033	0,044	0,054	0,065
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

\*BSA presente a aproximadamente 23 por ciento en peso de la masa fundida molecular

Tabla 13: Condiciones del Extrusor para Lámina Acoplada a Azida

	Control	Ej. 1 25 ppm	Ej. 2 50 ppm	Ej. 3 75 ppm	Ej. 4 100 ppm	Ej. 5 125 ppm	Ej. 6 150 ppm
Temp Zona 1 (°C)	145 /150	148	147	149	149	141	148
Temp Zona 2 (°C)	200 /200	200	200	200	199	199	200
Temp Zona 3 (°C)	200 /200	200	200	200	200	200	199
Temp Zona 4 (°C)	220 /220	220	220	220	220	220	220
Temp Zona 5 (°C)	223 /225	224	225	225	225	223	225
Temp de la Boquilla (°C)	230 /230	230	230	230	230	230	230
Temp Masa Fundida (°C)	227	227	226	227	227	227	227
Par del Extrusor %	31	34	36	30	30	33	32

Tabla 13 Continúa

	Control	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Extrusor rad/s (rpm)	16 (151)	16 (151)	16 (151)	16 (151)	16 (152)	16 (151)	16 (151)
Presión de la Boquilla MPa (psig)	4,90 (710)	4,90 (710)	4,91 (712)	4,84 (702)	4,98 (722)	4,93 (714)	5,05 (732)
Alimentador (Arbo)	30	30	30	30	30	30	30
Alimentador 2 B2	-	-	-	-	-	-	-
Alimentador 3 (líquido)	-	-	-	-	-	-	-
Velocidad Cortadora	5	5	5	5	5	5	5
Temp Baño (°F) [°C]	53 [12]	52 [11]	54 [12]	53 [12]	53 [12]	52 [11]	56 [13]
Abertura Vent?	No	No	No	No	No	No	No
Salida (lb/h) [kg/h]	10 [4,5]	10 [4,5]	10 [4,5]	10 [4,5]	10 [4,5]	10 [4,5]	10 [4,5]
Libras Totales Recogidas [Kg]	7 [3,2]	7 [3,2]	7 [3,2]	7 [3,2]	7 [3,2]	7 [3,2]	7 [3,2]

Tabla 14: Propiedades de la Resina

	Com. S	Com. M	D5110	Control	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
MI2 (g/10 min)	0,063	0,0635	0,052	0,036	0,08	0,06	0,051	0,041	0,037	0,038
MI5 (g/10 min)	0,38	0,36	0,32	0,26	0,37	0,37	0,275	0,23	0,195	0,168
MI10 (g/10 min)	1,52	1,58	1,44	1,45	1,8	1,75	1,44	1,17	1,09	0,946
MI21 (g/10 min)	10,69	10,75	10,18	8,99	10,64	10,5	10	8,1	7,75	7,47
CMF (MI21/MI2)	169,7	169,3	195,8	249,7	133,0	175,0	196,1	197,6	209,5	196,6
CMF (MI21/MI5)	28,5	29,9	32,0	34,6	28,8	28,4	36,4	35,2	39,7	44,5
CMF (MI10/MI2)	24,2	24,9	27,8	40,3	22,5	29,2	28,2	28,5	29,5	24,9
Densidad (g/cc) Enfriamiento lento por ASTM	0,9500	0,9490	0,9496	0,9500	0,9507	0,9504	0,9504	0,9504	0,9505	0,9508

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

(Tabla 14 Continúa)	Com. S	Com. M.	D5110	Control	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
I-1010	-	-	-	-	797	944	955	1.080	1.109	1.690
Principio Activo I-168	-	-	-	-	567	523	489	466	431	678
Principio Inactivo I-168	-	-	-	-	191	185	161	162	173	215
Total I-168	-	-	-	-	758	708	650	628	604	893
Principio Activo I-168, %	-	-	-	-	74,8	73,9	75,2	74,2	71,4	75,9
"S" ppm	-	-	-	-	7,8	14	20	27	33	39
Azida Calculada*	-	-	-	0	39,7	71,2	101,7	137,4	167,9	198,4
Resistencia a la Fusión Rheotens a la Compresión (cN ) a 190°C				20	18	19	22	26	31	36
Velocidad Rheotens a la rotura (mm/s)				59	84	77	64	52	43	39

\* Nivel de azida calculado del análisis "S" y representa la cantidad de BSA incorporada a la resina.

## ES 2 339 956 T3

Los datos de viscosidad de la resina se muestran en la Tabla 15. Los datos de viscosidad tomados a velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  simula la viscosidad de la resina durante una extrusión. Los datos de viscosidad tomados a la velocidad de cizallamiento de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  simula la resistencia al hundimiento de la resina, por ejemplo, la resistencia al hundimiento durante un proceso de termoconformado.

5

Basado en las viscosidades similares a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , se espera que las resinas acopladas tengan una capacidad para ser extruídas similar a la de la resina de control no acoplada o comercial (Com. S). Además, basado en las viscosidades similares a una velocidad de cizallamiento de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , se espera que las resinas acopladas presenten una resistencia al hundimiento similar o mejorada, cuando se compara con la resina de control no acoplada o comercial (Com. S).

10

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 15: Datos de Viscosidad para Resinas Acopladas a Azida

Descripción de la Resina	Resina	Viscosidad* a $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 10 <sup>6</sup> Veces	Viscosidad** a $10^2 \text{ s}^{-1}$ 10 <sup>3</sup> Veces
Control	Control	0,92	2,15
Ejemplo 1	Acoplado 1	1,41	2,12
Ejemplo 2	Acoplado 2	1,59	2,16
Ejemplo 3	Acoplado 3	1,71	2,12
Ejemplo 4	Acoplado 4	1,79	2,06
Ejemplo 5	Acoplado 5	2,05	2,11
Ejemplo 6	Acoplado 6	1,96	1,99
Com. S	Resina Comercial	1,93	1,75

\* Viscosidad determinada a partir de mediciones de Fluencia

\*\* Viscosidad determinada a partir de Espectroscopía Dinámico - Mecánica (DMS).

## ES 2 339 956 T3

Se ensayó en las resinas la deformación en la rotura. La deformación en la rotura es una indicación de la termoconformabilidad de la resina. Los datos se indican en las Tablas 16-23. Las resinas inventivas presentan resultados comparables o mejorados para las resinas de control y comerciales.

5 Las muestras que presentan una deformación mayor en la rotura (más extensibles) pueden adaptarse en mayor extensión en un proceso extensional. Las resinas con una viscosidad extensional mayor tendrán la capacidad para resistir al comportamiento del estirado y tendrán fluidificación reducida durante una porción extensional de un proceso. Las resinas con menor viscosidad (o elasticidad  $G''/G'$ ) fluirán mejor en cavidades de moldes y serán útiles para rellenar detalles más finos de un molde. Las resinas acopladas mostraron relativamente poco o ningún endurecimiento por deformación. Las resinas acopladas presentan extensibilidad mejorada y baja viscosidad y así, presentan propiedades mejoradas de termoconformabilidad. Estas características, además de resistencia mejorada al hundimiento, hacen las resinas inventivas especialmente adecuadas para procedimientos de termoconformado.

15 La deformación de Hencky, a veces referida como la verdadera deformación, es una medida de la deformación elongacional que se aplica tanto a masas fundidas poliméricas como a sólidos. Si se usa un dispositivo de separación final tal como una máquina para ensayos Instron, la deformación de Hencky se puede calcular como  $L(t)/L_0 - 1$ , donde  $L_0$  es la longitud inicial y  $L(t)$  la longitud al tiempo  $t$ . La velocidad de deformación de Hencky se define entonces como  $1/L(t) \cdot dL(t)/dt$  y sólo es constante si la longitud de la muestra aumenta exponencialmente.

20 Por otra parte, usando un dispositivo de elongación con una longitud entre puntos constante, tal como el dispositivo doble de enrollado de Sentmanat (descrito en la patente de EE.UU. 6.691.569), se obtiene una velocidad de deformación constante de Hencky simplemente por ajuste de una velocidad de enrollamiento constante.

25 Un SER (Reómetro Extensional Sentmanat, por sus siglas en inglés) es una versión comercial del dispositivo descrito en la patente de EE.UU. 6.691.569. El SER consiste en una unión a un reómetro de deformación de control de ARES (TA Instruments, New Castle, Delaware (USA)). La unión se adapta al interior de la cámara medioambiental ARES, donde se controla la temperatura por un flujo de nitrógeno caliente. El ensayo se llevó a cabo en tiras, cortadas de una lámina moldeada por compresión de 0,5 mm de espesor. Se aplicó una velocidad de deformación de Hencky constante y se determinó la tensión dependiente del tiempo del par medido y la sección transversal dependiente del tiempo de la muestra. La viscosidad extensional o coeficiente de crecimiento de la tensión uniaxial se obtuvo dividiendo la tensión por la velocidad de deformación de Hencky.

35

TABLA 16

*Datos de Deformación para el Control  
(No Acoplado)*

40

Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
Viscosidad Extensional (Pa s)	81.090	12.430	306.000
Tiempo (s)	0,13	0,31	2,71
Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	2,6	3,1	2,71

55

60

65

## ES 2 339 956 T3

TABLA 17

*Datos de la Deformación para D5110*

5	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
10	Viscosidad Extensional (Pa s)	50.700	58.660	137.100
	Tiempo (s)	0,1	0,17	1,35
15	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	2	1,7	1,35
20				

TABLA 18

*Datos de la Deformación para Resina Comercial S*

25	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
30	Viscosidad Extensional (Pa s)	29.700	76.730	225.800
35	Tiempo (s)	0,07	0,2	1,89
40	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	1,4	2	1,89

TABLA 19

*Datos de la Deformación para Resina Comercial M*

45	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
50	Viscosidad Extensional (Pa s)	29.050	38.570	87.630
55	Tiempo (s)	0,08	0,16	1,03
60	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	1,6	1,6	1,03
65				

## ES 2 339 956 T3

TABLA 20

*Datos de la Deformación para el Ejemplo 1 (39,7 ppm de azida)*

5	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
10	Viscosidad Extensional (Pa s)	51.740	48.940	243.700
	Tiempo (s)	0,1	0,16	2,52
15	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	2	1,6	2,52
20				

TABLA 21

*Datos de la Deformación para el Ejemplo 2 (71,2 ppm de azida)*

30	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
	Viscosidad Extensional (Pa s)	36.540	73.700	143.900
35	Tiempo (s)	0,08	0,21	1,94
40	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	1,6	2,1	1,94
45				

TABLA 22

*Datos de la Deformación para el Ejemplo 3 (101,7 ppm de azida)*

50	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
55	Viscosidad Extensional (Pa s)	50.720	49.560	220.200
	Tiempo (s)	0,08	0,12	1,34
60	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	1,6	1,2	1,34
65				

## ES 2 339 956 T3

TABLA 23

*Datos de la Deformación para el Ejemplo 4 (137,4 ppm de azida)*

5	Velocidad de Deformación de Hencky ( $s^{-1}$ )	20	10	1
10	Viscosidad Extensional (Pa s)	39.820	60.700	171.800
15	Tiempo (s)	0,07	0,14	1
20	Deformación en la Rotura de Hencky (velocidad de deformación de Hencky x tiempo)	1,4	1,4	1

### *Resultados de Lámina Termoconformada - Hundimiento*

Se prepararon muestras de láminas de la resina D5110, la resina Comercial M y una resina acoplada a azida (Ejemplo 3 - aumentado a escala). Se extrusionó cada resina en una lámina con las dimensiones siguientes: 24 pulgadas de ancho, 36 pulgadas de largo y 0,120 pulgadas de espesor (61, 91 y 0,305 cm, respectivamente). Se prepararon las muestras de láminas en una línea de extrusión de láminas convencional usando un extrusor de 6,35 cm (2,5 pulg.) de diámetro, con una razón longitud a diámetro de 30:1 y un tornillo de estilo de onda doble, de 2 etapas, para plastificar la resina. Se usó una boquilla de extrusión de 66 cm (26 pulg.) de ancho para conformar la mezcla extruída en una lámina fundida y se usó un soporte de 3 rodillos, horizontal, para encolar y enfriar la lámina.

Las muestras de lámina se termoconformaron con posterioridad en un termoconformador de lanzadera ZMD International Modelo V223. Se puso cada lámina en la estructura de sujeción del termoconformador ZMD y se sujetaron rígidamente en los cuatro lados. A continuación, se orientó la lámina sujeta en la estación de calor del termoconformador ZMD, donde se calentó la lámina por calentadores radiantes infrarrojos de cuarzo. A medida que aumentaba la temperatura de la lámina, la lámina empezaba a hundirse por debajo de la estructura de sujeción. Se midió la distancia del hundimiento de la lámina desde la estructura de sujeción usando un escáner de perfil infrarrojo (cortina ligera) que se puso para detectar el hundimiento de la lámina en el medio de la estufa. El valor del hundimiento de la lámina se registró al final del ciclo de calentamiento y antes de que se orientara la estructura de sujeción fuera de la estufa y en la estación de conformación.

Los resultados de hundimiento de la lámina para láminas calentadas durante 150 segundos en la estufa se muestran a continuación en la Tabla 24. La resina acoplada a azida presentó menor hundimiento que la resina D5110 y la resina Comercial M.

TABLA 24

*Hundimiento de la lámina*

	D5110	Com. M	Acoplada a Azida (Ejemplo 3)
Hundimiento Medio Medido en pulgadas (cm)	2,5 (6,4)	2,0 (5,1)	1,5 (3,8)

Sorprendentemente, tanto las cinemáticas reológicas de hundimiento como la extensión demuestran que las resinas acopladas inventivas son más favorables para procesos de conformación de láminas que el producto comercial y el control de producto no modificado.

Las resinas acopladas a azida de resinas catalizadas con Cr han mostrado que la resistencia a la fusión, cuando se mide por hundimiento, mejora a niveles similares a o mejores que el control y las contrapartidas de comerciales, aunque se mantiene la extensibilidad, cuando se mide por viscosidad extensional. Además, la respuesta de la velocidad de cizallamiento por la viscosidad a velocidades de cizallamiento altas es muy similar al control y al control de resina comercia, de manera que la extrusibilidad no debería comprometerse. Esto significa que las resinas inventivas poseerán tanto respuesta de cizallamiento mejorada (hundimiento), sin liberarse la respuesta extensional, de manera que ambas respuestas geológicas mejoran sobre las contrapartidas competitivas. Esto se debería trasladar a productos que tengan realización reológica favorable en el mercado del termoconformado de láminas. Así, los productos de esta invención presentan como preferida una combinación de propiedades reológicas para aplicaciones de láminas y termoconformado. En el caso de modificación de la azida, las mejoras tanto en el flujo de cizallamiento como en el flujo extensional son propiedades ventajosas, inesperadas.

#### *Conclusiones - Resinas Catalizadas por Cr Acopladas*

Los polímeros para lámina y termoconformado requieren un equilibrio de propiedades reológicas. El equilibrio está en ambos, el flujo por cizallamiento y el flujo extensional, puesto que hay deformaciones por cizallamiento y extensionales grandes y rápidas en el proceso laminar y de termoconformado. Las respuestas a una deformación grande y rápida depende del tamaño y la velocidad de deformación y las cinemáticas de la deformación o el tipo de deformación. Así, no se puede medir la respuesta en un tipo de deformación y el uso de este resultado para predecir otro tipo de deformación. En este caso, las mediciones de flujo tanto por cizallamiento como extensional hacen contribuciones significativas a la extrusión y el termoconformado de las partes. El flujo extensional es un flujo deformacional que implica el estiramiento por líneas de flujo, que no es el caso en flujos por cizallamiento.

Las resinas acopladas a azida muestran resistencia mejorada al hundimiento, en flujo por cizallamiento, cuando se mide por la viscosidad a bajas velocidades de cizallamiento. Las resinas acopladas también mantienen la capacidad para ser extruídas, cuando se mide por la viscosidad a velocidades de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ . En las mediciones de viscosidad extensional, mejoran tanto la viscosidad como la velocidad de deformación. Esta combinación de resistencia mejorada al hundimiento en flujo por cizallamiento y viscosidad y velocidad de deformación mejoradas en flujos extensionales, son inesperadas, ya que estas propiedades funcionan en general unas contra otras. Así, las resinas de esta invención presentan particularmente como preferida una combinación de propiedades reológicas para aplicaciones de láminas y de termoconformado. En las resinas inventivas, las mejoras tanto en flujo por cizallamiento como extensional, fueron resultados inesperados.

La unicidad de la modificación de la azida es que la tecnología actúa incluso sobre los polímeros que ya presentan alta resistencia a la fusión, en comparación con otros polímeros de baja resistencia a la fusión como el polipropileno. El efecto es un cambio significativo en la viscosidad a velocidad de cizallamiento baja a velocidad de cizallamiento de  $10^{-4}$  ó  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La modificación de la azida hace que las resinas de Cr respondan casi de manera equivalente a las contrapartidas competitivas. Además, no hay reducción significativa en los niveles de fosfito activos, así que los productos permanecen bien estabilizados en presencia de las reacciones de acoplamiento.

La lisura de la superficie de la lámina extruída y de la parte termoconformada es equivalente a la de la resina no acoplada. Se mejora la viscosidad extensional sobre la resina de Marlex competitiva. Se prefiere dicha viscosidad para mantener el espesor de parte durante la extensión y durante una operación de termoconformado. La “Valoración del Aspecto de la Película (FAR)” para estas láminas es preferiblemente cero o mayor, más preferiblemente diez o mayor e incluso más preferiblemente 20 o mayor.

50

55

60

65

# ES 2 339 956 T3

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para tuberías, que comprende el producto de reacción de:

- 5 (a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y
- 10 (b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 de porcentaje en peso, basado en el peso del polímero total y
- 15 en la que la primera composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD,
- en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa (ASTM D-1473-97),
- en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  (190°C, 2,16 kg en peso, ASTM D-1238-03) de 0,001 a 1,0 g/10 min,
- 20 en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  de 40 a 2.000 g/10 min.

2. Una composición adecuada para películas sopladas, que comprende el producto de reacción de:

- 25 (a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y
- 30 (b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 por ciento en peso, basado en el peso del polímero total y
- en la que la primera composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD,
- en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa (ASTM D-1473-97),
- 35 en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida,  $I_{21}$  (130°C, 2,16 kg en peso, ASTM D-1238) de 0,01 a 50 g/10 min,
- 40 en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  (130°C, 2,16 kg en peso, ASTM D-1238-3) de 0,5 a 3.000 g/10 min.

3. Una composición adecuada para artículos moldeados por soplado, que comprende el producto de reacción de:

- 45 (a) una primera composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM y
- 50 (b) una segunda composición que comprende una cantidad de acoplamiento de al menos una polisulfonil azida, siendo la cantidad de acoplamiento al menos 0,0025 por ciento en peso, basado en el peso del polímero total y
- en la que la primera composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD,
- en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2,4 MPa (ASTM D-1473-37),
- 55 en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_{21}$  (130°C, 2,16 kg en peso, ASTM D-1238) de 0,01 a 50 g/10 min y
- 60 en la que el componente de BPM presenta un caudal de masa fundida  $I_2$  (130°C, 2,16 kg en peso, ASTM D-1238-3) de 40 a 2.000 g/10 min.

65 4. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 3.000 horas a 80°C y 3 MPa.

5. La composición según la reivindicación 4, en la que la composición presenta un valor de PENT mayor que 6.500 horas a 80°C y 3 MPa.

## ES 2 339 956 T3

6. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la composición presenta una densidad mayor que 0,940 g/cc, un peso molecular promedio que varía de 200.000 a 490.000 g/mol y una razón de caudales ( $I_{21}/I_5$ ) de 15 a 50.

5 7. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el componente de polietileno de APM incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono.

8. La composición según la reivindicación 7, en la que el contenido en comonomero varía desde mayor que 0 a 6,0 por ciento en peso.

10 9. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el componente de polietileno de BPM incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono.

15 10. La composición según la reivindicación 9, en la que el contenido en comonomero varía desde mayor que 0 a 3,0 por ciento en peso.

11. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la primera composición es bimodal, como se determina por GPC.

20 12. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la primera composición es multimodal, como se determina por GPC.

13. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el componente de polietileno de APM comprende de 48 a 67 por ciento en peso del peso combinado del componente de APM y el componente de BPM.

25 14. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el componente de polietileno de BPM comprende de 33 a 52 por ciento en peso del peso combinado del componente de APM y el componente de BPM.

15. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la composición presenta las siguientes propiedades:

30 1) una densidad de al menos 0,94 g/cc, como se mide por el Método B de ASTM Método D-792-03;

2) un caudal de masa fundida ( $I_5$ ) de 0,2 a 1,5 g/10 min;

35 3) un caudal de masa fundida ( $I_{21}/I_5$ ) de 20 a 50 y

4) una distribución de peso molecular,  $M_p/M_n$  de 15 a 40 y

40 en la que el componente de polietileno de APM comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; presenta una densidad de al menos 0,89 g/cc, como se mide por el Método B de ASTM D-792-03; presenta un caudal de masa fundida ( $I_2$ ) de 0,01 a 0,2 g/10 min y una razón de caudales ( $I_{21}/I_2$ ) de 20 a 65 y en la que el componente de polietileno de BPM comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; presenta una densidad de al menos 0,940 g/cc, como se mide por el Método B de ASTM D-792-03; presenta un caudal de masa fundida ( $I_2$ ) de 40 a 2.000 g/10 min y presenta una razón de caudales ( $I_{21}/I_2$ ) de 10 a 65.

45

16. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la concentración de polisulfonil azida es hasta 200  $\mu\text{g/g}$ .

50 17. La composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que la composición está acoplada con menos de 200  $\mu\text{g/g}$  de polisulfonil azida.

18. Una tubería, que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según la reivindicación 1.

55

19. La tubería según la reivindicación 18, en la que la tubería presenta un espesor de pared de hasta 4 pulgadas (10,2 cm).

20. Una película, que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según la reivindicación 2.

60

21. La película según la reivindicación 20, en la que la composición está acoplada con menos de 150  $\mu\text{g/g}$  de polisulfonil azida.

65 22. La película según la reivindicación 20, en la que la película presenta una resistencia al impacto de un punzón mayor que una película preparada a partir de una composición polimérica de otro modo idéntica que carece de agente de acoplamiento.

## ES 2 339 956 T3

23. La película según la reivindicación 20, en la que la película presenta una estabilidad transversal de burbuja mayor que una película preparada a partir de una composición polimérica de otro modo idéntica que carece de agente de acoplamiento.
- 5 24. La película según la reivindicación 20, en la que la película presenta tanto una mayor resistencia al impacto de un punzón como una mayor estabilidad transversal de burbuja, que una película preparada a partir de una composición polimérica de otro modo idéntica, que carece de agente de acoplamiento.
- 10 25. Un artículo moldeado por soplado, que comprende al menos un componente conformado a partir de la composición según la reivindicación 3.
- 15 26. El artículo moldeado por soplado según la reivindicación 25, en el que el artículo presenta valores de resistencia al impacto por tracción y de impacto Izod mayores y al menos valores iguales de ESCR, que un artículo moldeado por soplado preparado a partir de una composición polimérica de otro modo idéntica, que carece de agente de acoplamiento.
- 20 27. El artículo moldeado por soplado según la reivindicación 25, en el que el artículo es un bote, bidón o parte de automóvil.
- 25 28. Un método para mejorar el comportamiento de flujo por fluencia de una resina, comprendiendo el método hacer reaccionar una polisulfonil azida con una composición que comprende un componente de polietileno de BPM y un componente de polietileno de APM, en el que el componente de polietileno de BPM presenta un  $M_p$  menor que 100.000 g/mol y el componente de polietileno de APM presenta un  $M_p$  de 100.000 a 600.000 g/mol y en el que la composición presenta sustancialmente un solo pico en una curva LTD y en el que la composición reaccionada presenta un valor de PENT mayor que 1.000 horas a 80°C y a una tensión aplicada de 2, 4 MPa  $I$  (ASTM D-1473-97).
- 30 29. El método según la reivindicación 28, en el que la composición, después de la reacción del acoplamiento, presenta una viscosidad del fundido, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, esto es 2 veces mayor que una viscosidad del fundido de la composición de resina polimérica a la misma velocidad de cizallamiento.
- 35 30. El método según la reivindicación 28, en el que la composición, después de la reacción de acoplamiento, presenta una viscosidad del fundido, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, que es 5 veces mayor que una viscosidad del fundido de la composición de resina polimérica a la misma velocidad de cizallamiento.
- 40 31. El método según la reivindicación 28, en el que la composición, después de la reacción de acoplamiento, presenta una viscosidad del fundido, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \times 10^{-5}$  rad/s, que es 10 veces mayor que una viscosidad del fundido de la composición de resina polimérica a la misma velocidad de cizallamiento.
- 45 32. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente de BPM presenta una densidad de 0,940 a 0,980 g/cc.
- 50 33. La composición según la reivindicación 1 ó 32, en la que el componente de BPM es el componente de mayor densidad.
- 55 34. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente de APM presenta un caudal de masa fundida  $I_{21}$  (21,6 kg en peso, ASTM D-1238-03) de 0,20 a 5,0 g/10 min.
- 60 35. La composición según la reivindicación 2, en la que la razón en peso del componente de APM a componente de BPM es de 30:70 a 70:30.
- 65

Figura 1: Caracterización de la Viscosidad a Bajo Cizallamiento de Muestras de los Ejemplos Inventivo y Comparativo

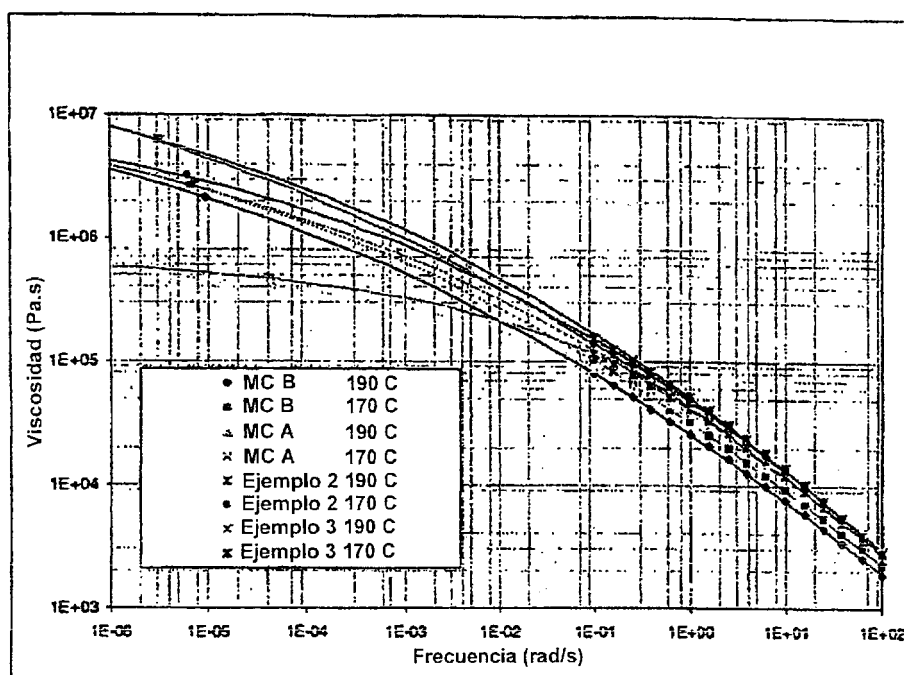


FIG. 2 Comparación de Viscosidad a Bajo Cizallamiento

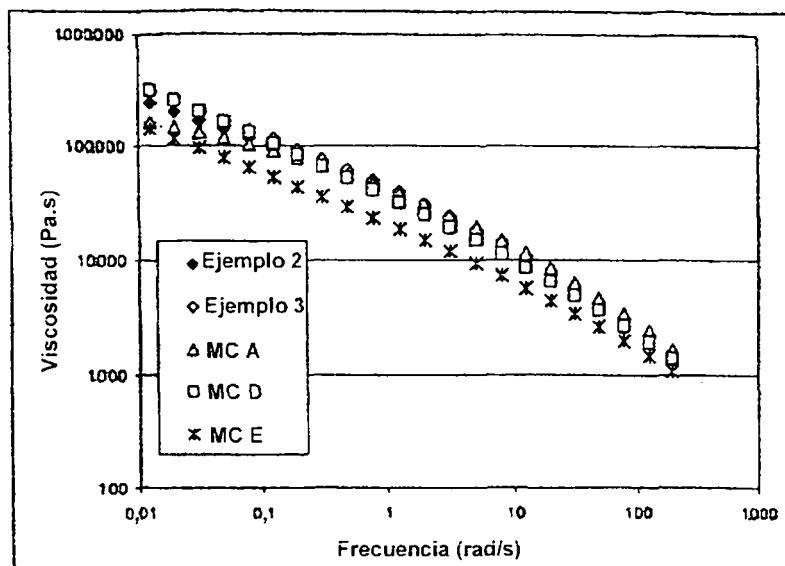


FIG. 3 Comparación de Tan Delta

