

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 407**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2021 PCT/US2021/033521**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2021 WO21242619**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2021 E 21739192 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 4157935**

54 Título: **Formulaciones poliméricas y tubos de irrigación que incluyen formulaciones poliméricas**

30 Prioridad:

27.05.2020 US 202063030471 P

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

05.11.2024

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2211 H.H. Dow Way
Midland, MI 48674, US y
PBBPOLISUR S.R.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BARBOSA, FELIPE D.;
LAPORTA, MARCELA E.;
GOMES, JORGE C.;
MAZZOLA, NICOLAS C. y
LUTKENHAUS, DAVIDSON**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 985 407 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulaciones poliméricas y tubos de irrigación que incluyen formulaciones poliméricas

5 **Campo técnico**

Las realizaciones descritas en la presente memoria generalmente se refieren a formulaciones de polietileno y, más específicamente, se refieren a artículos, tales como tubos de irrigación, incluidas formulaciones de polietileno.

10 **Antecedentes**

La industria agrícola utiliza tubos de irrigación como un medio económico y eficaz para regar los cultivos. Los tubos de irrigación incluyen cintas de goteo y tubos, que pueden estar hechos de materiales poliméricos. Los tubos de irrigación pueden incluir perforaciones en las paredes de los tubos que permiten la descarga del agua (u otros líquidos) a través de las perforaciones a medida que fluye a través de los tubos. El documento EP 3 327 072 A1, por ejemplo, se refiere a tuberías de riego por goteo fabricadas con composiciones de polietileno.

Resumen

20 El mercado de tubos de irrigación busca continuamente soluciones que permitan la producción de tubos más delgados sin comprometer la rigidez y la resistencia al rompimiento. Por lo tanto, es beneficioso que las cintas y tubos de polímero para irrigación por goteo demuestren suficientes propiedades de rigidez y resistencia al rompimiento, permitiendo al mismo tiempo reducir los costos de material, por ejemplo, por reducción del espesor (es decir, usando espesores de película más delgados) o al reducir o eliminar materiales relativamente caros. Por consiguiente, existen
25 necesidades de formulaciones poliméricas, que puedan utilizarse en aplicaciones de tubos de irrigación que presenten propiedades de rigidez y resistencia al rompimiento que cumplan con los requisitos del cliente y de la industria, al tiempo que permitan reducir los costes de material.

Las realizaciones de la presente descripción satisfacen estas necesidades al proporcionar una formulación de polietileno que comprende un polietileno de densidad media, una composición de polietileno y una composición de
30 mezcla maestra. Cuando se utiliza en tubos de irrigación, la formulación de polietileno puede proporcionar una combinación de resistencia al rompimiento deseable sin comprometer la rigidez, incluso cuando se reducen los espesores en un 15 %. Por lo tanto, las realizaciones de la presente descripción pueden proporcionar una formulación de polietileno que, cuando se utiliza en tubos de irrigación, proporciona un equilibrio entre propiedades mejoradas de
35 rigidez y resistencia al rompimiento, al tiempo que permite reducir los costos de material.

Según una o más realizaciones, se proporciona una formulación de polietileno. La formulación de polietileno puede incluir del 45 por ciento en peso (% en peso) al 90 % en peso de un polietileno de densidad media (MDPE) que tiene una densidad de 0,930 gramos por centímetro cúbico (g/cc) a 0,950 g/cc y un índice de fusión (I_2) de 0,05 gramos por diez minutos (g/10 min) a 0,5 g/10 min; del 10 % en peso al 50 % en peso de una composición de polietileno que tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,936 g/cc y un índice de fusión (I_2) de 0,25 g/10 min a 2,0 g/10 min; y del 0,5 % en peso al 5 % de una composición de mezcla maestra. La composición de polietileno puede incluir una primera área de fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 45 °C a 87 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de composición de comonomero mejorada (iCCD) y una segunda área de fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 95 °C a 120 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de composición de comonomero mejorada (iCCD). La primera área de fracción de polietileno puede comprender al menos 50 % del área total del perfil de elución. La segunda área de fracción de polietileno puede comprender menos de o igual a 23 % del área total del perfil de elución. Una relación de la primera área de fracción de polietileno a la segunda área de fracción de polietileno puede ser de 2,9 a 12,5.

Según una o más realizaciones, se proporciona un artículo. El artículo puede ser un tubo de irrigación. El artículo puede incluir la formulación de polietileno anterior. Estas y realizaciones se describen con más detalle en la siguiente descripción detallada junto con los dibujos adjuntos.

55 **Breve descripción de los dibujos**

La siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente descripción puede entenderse mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura similar se indica con números de referencia similares y en los que:

60 La Figura 1 representa gráficamente el perfil de elución de una composición de polietileno, según una o más realizaciones descritas en la presente memoria; y

65 la Figura 2 representa gráficamente el perfil de elución de una realización ilustrativa de una composición de polietileno, según una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Ahora se describirán realizaciones específicas de la presente solicitud. Estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la materia objeto reivindicada a los expertos en la técnica.

5 El término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea de un mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término “homopolímero”, que se refiere habitualmente a un polímero preparado a partir de solo un tipo de monómero, así como “copolímero”, que se refiere a un polímero preparado a partir de dos o más monómeros diferentes. El término “interpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por tanto un copolímero o polímero preparado a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

10 “Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros a base de etileno (lo que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polímeros a base de etileno conocidas en la técnica incluyen, aunque no de forma limitativa, polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de un solo sitio, que incluye resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE).

15 El término “LDPE” también se puede denominar “polímero de etileno de alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define para significar que el polímero se homopolimeriza o copolimeriza o totalmente en autoclave o reactores tubulares a presiones superiores a 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente US-4.599.392. Las resinas de LDPE tienen típicamente una densidad en el intervalo de 0,916 g/cm³ a 0,940 g/cm³.

20 El término “LLDPE” incluye la resina elaborada usando sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta, así como la resina elaborada usando catalizadores de sitio único, que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”), fosfinimina y catalizadores de geometría restringida, y resinas elaboradas usando catalizadores moleculares posteriores a metaloceno, incluyendo, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis(bifenilfenoxilo) (también denominados catalizadores polivalentes de ariloxiéter). LLDPE incluye copolímeros u homopolímeros a base de etileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente US-5.272.236, en la patente US-5.278.272, en la patente US-5.582.923 y en la patente US-5.773.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y mezclas de los mismos (tales como los descritos en la patente US-3.914.342 y la patente US-5.854.045. Las resinas de LLDPE pueden elaborarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocido en la técnica.

25 Como se utiliza en la presente memoria, el término “MDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,930 g/cm³ a 0,950 g/cm³. Los MDPE se fabrican típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi).

30 El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a 0,950 g/cm³ y hasta 0,980 g/cm³. Los HDPE generalmente se preparan con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi).

35 El término “ULDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,855 g/cm³ a 0,912 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (denominados típicamente bisfenil fenoxi). Los ULDPE incluyen, pero no se limitan a, plastómeros de polietileno (a base de etileno) y elastómeros de polietileno (a base de etileno). Los elastómeros de polietileno (a base de etileno) tienen generalmente densidades de 0,855 g/cm³ a 0,912 g/cm³.

40 El término “mezcla”, la expresión “mezcla de polímero” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser o no miscible. Una combinación de este tipo puede estar o no separada en fases. Una combinación de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las combinaciones no son laminadas, pero una o más capas de laminado

pueden contener una combinación. Dichas combinaciones pueden prepararse como combinaciones secas, formadas *in situ* (p. ej., en un reactor), combinaciones de fusión o usando otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Las expresiones “que comprende/n”, “que incluye/n”, “que tiene/n” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende/n” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste/n esencialmente en” excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste/n en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.

Ahora se describirán las realizaciones de las formulaciones de polietileno. Las realizaciones de las formulaciones de polietileno descritas en la presente memoria, cuando se utilizan en aplicaciones de riego por goteo, pueden proporcionar un equilibrio de propiedades mejoradas de rigidez y resistencia al rompimiento. Además, las realizaciones de las formulaciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden proporcionar dicho equilibrio de propiedades mejoradas de rigidez y resistencia al rompimiento incluso a espesores reducidos (reducción del espesor). En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir un polietileno de densidad media, una composición de polietileno y una composición de mezcla maestra.

En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir un polietileno de densidad media (MDPE). Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que tener al menos un 45 % en peso de MDPE puede conferir suficientes propiedades de rigidez a la formulación de polietileno. Los MDPE pueden prepararse típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituidos (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi). En algunas realizaciones, el MDPE puede tener una densidad de 0,930 g/cm³ a 0,950 g/cm³, cuando se mide según ASTM D792. En algunas realizaciones, el MDPE puede tener una densidad de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,930 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,930 g/cm³ a 0,935 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,945 g/cm³, o de 0,945 g/cm³ a 0,950 g/cm³.

En una o más realizaciones, el MDPE puede tener un índice de fusión (I_2) de 0,05 g/10 minutos (g/10 min) a 0,5 g/10 min, cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg. En algunas realizaciones, el MDPE puede tener un índice de fusión (I_2) de 0,05 g/10 min a 0,4 g/10 min, de 0,05 g/10 min a 0,3 g/10 min, de 0,05 g/10 min a 0,2 g/10 min, de 0,05 g/10 min a 0,1 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 0,4 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 0,3 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 0,2 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 0,5 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 0,4 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 0,3 g/10 min, de 0,3 g/10 min a 0,5 g/10 min, de 0,3 g/10 min a 0,4 g/10 min, de 0,4 g/10 min a 0,5 g/10 min, o cualquier combinación de estos intervalos cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg.

En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir hasta 90 % en peso de MDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir del 45 % en peso al 80 % en peso, del 45 % en peso al 70 % en peso, del 45 % en peso al 60 % en peso, del 45 % en peso al 50 % en peso, del 50 % en peso al 90 % en peso, del 50 % en peso al 80 % en peso, del 50 % en peso al 70 % en peso, del 50 % en peso al 60 % en peso, del 60 % en peso al 90 % en peso, del 60 % en peso al 80 % en peso, del 60 % en peso al 70 % en peso, del 70 % en peso al 90 % en peso, del 70 % en peso al 80 % en peso, o del 80 % en peso al 90 % en peso de MDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno.

En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir una composición de mezcla maestra. En algunas realizaciones, la composición de la mezcla maestra puede comprender negro de carbón. En algunas realizaciones, el negro de carbón puede ser útil para impartir absorción de UV y propiedades estabilizantes a la formulación de polietileno. En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir al menos 0,5 % en peso de la composición de mezcla maestra, con respecto al peso total de la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir del 0,5 % en peso al 5 % en peso, del 0,5 % en peso al 4 % en peso, del 0,5 % en peso al 3 % en peso, del 0,5 % en peso al 2 % en peso, del 0,5 % en peso al 1 % en peso, del 1 % en peso al 5 % en peso, del 1 % en peso al 4 % en peso, del 1 % en peso al 3 % en peso, del 1 % en peso al 2 % en peso, del 2 % en peso al 5 % en peso, del 2 % en peso al 4 % en peso, del 2 % en peso al 3 % en peso, del 3 % en peso al 5 % en peso, del 3 % en peso al 4 % en peso, o del 4 % en peso al 5 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de polietileno.

La composición de la mezcla maestra puede incluir una resina portadora. En algunas realizaciones, la resina portadora puede ser un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE) o combinaciones de estos. En algunas realizaciones, la resina portadora es un LDPE. En otras realizaciones, el segundo polietileno es un LLDPE. En realizaciones adicionales, el segundo polietileno es un MDPE o un HDPE. La resina portadora puede tener una densidad que varía de 0,860 g/cm³ a 0,980 g/cm³ y un índice de fusión que varía de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min. Todos los valores

individuales y subintervalos de una densidad que varía de 0,860 g/cm³ a 0,970 g/cm³ y un índice de fusión que varía de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, la resina portadora puede tener una densidad de 0,860 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,920 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,900 g/cm³, de 0,900 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,900 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,900 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,900 g/cm³ a 0,920 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,960 g/cm³ a 0,970 g/cm³, o cualquier combinación de estos intervalos. En algunas realizaciones, la resina portadora puede tener un índice de fusión de 0,05 g/10 min a 30 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 30 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 25 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 18 g/10 min, de 0,1 g/15 min a 30 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 15 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 12 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 10 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 8 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 5 g/10 min.

En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir una composición de polietileno. Como se utiliza en la presente memoria, las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden formarse a partir de la polimerización de etileno y un comonomero tal como un alqueno C₃-C₁₂. Los comonomeros considerados incluyen alquenos C₆-C₉, tales como 1-octeno y 1-hexeno. En una o más realizaciones, los comonomeros son 1-octeno.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una densidad de 0,910 g/cm³ a 0,936 g/cm³, cuando se mide según ASTM D792. En algunas realizaciones, las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden tener una densidad de 0,910 g/cm³ a 0,930 g/cm³, de 0,910 g/cm³ a 0,925 g/cm³, de 0,910 g/cm³ a 0,920 g/cm³, de 0,910 g/cm³ a 0,915 g/cm³, de 0,915 g/cm³ a 0,936 g/cm³, de 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³, de 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³, de 0,915 g/cm³ a 0,920 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,936 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,930 g/cm³, de 0,920 g/cm³ a 0,925 g/cm³, de 0,925 g/cm³ a 0,936 g/cm³, de 0,925 g/cm³ a 0,930 g/cm³, de 0,930 g/cm³ a 0,936 g/cm³, o cualquier combinación de estos intervalos, cuando se mide según ASTM D792.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fusión (I₂) de 0,25 g/10 minutos (g/10 min) a 2,0 g/10 min, cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fusión (I₂) de 0,25 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 1,50 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 1,25 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 0,75 g/10 min, de 0,25 g/10 min a 0,50 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 1,50 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 1,25 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 0,50 g/10 min a 0,75 g/10 min, de 0,75 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 0,75 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 0,75 g/10 min a 1,50 g/10 min, de 0,75 g/10 min a 1,25 g/10 min, de 0,75 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 1,50 g/10 min, de 1,25 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 1,25 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 1,25 g/10 min a 1,50 g/10 min, de 1,50 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 1,50 g/10 min a 1,75 g/10 min, de 1,75 g/10 min a 2,00 g/10 min, o cualquier combinación de estos intervalos cuando se mide según ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede incluir una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) que cumple la siguiente ecuación: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación de índice de fusión I₁₀/I₂ de 5,5 a 8,5, de 5,5 a 8,0, de 5,5 a 7,5, de 5,5 a 7,0, de 5,5 a 6,5, de 5,5 a 6,0, de 6,0 a 8,5, de 6,0 a 8,0, de 6,0 a 7,5, de 6,0 a 7,0, de 6,0 a 6,5, de 6,5 a 8,5, de 6,5 a 8,0, de 6,5 a 7,5, de 6,5 a 7,0, de 7,0 a 8,5, de 7,0 a 8,0, de 7,0 a 7,5, de 7,5 a 8,5, de 7,5 a 8,0 o de 7,5 a 8,0. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un I₁₀/I₂ de 7,7 a 8,1.

Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero de 1,2 a 3,0. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero de 1,2 a 2,8, de 1,2 a 2,6, de 1,2 a 2,4, de 1,2 a 2,2, de 1,2 a 2,0, de 1,2 a 1,8, de 1,2 a 1,6, de 1,2 a 1,4, de 1,4 a 3,0, de 1,4 a 2,8, de 1,4 a 2,6, de 1,4 a 2,4, de 1,4 a 2,2, de 1,4 a 2,0, de 1,4 a 1,8, de 1,4 a 1,6, de 1,6 a 3,0, de 1,6 a 2,8, de 1,6 a 2,6, de 1,6 a 2,4, de 1,6 a 2,2, de 1,6 a 2,0, de 1,6 a 1,8, de 1,8 a 3,0, de 1,8 a 2,8, de 1,8 a 2,6, de 1,8 a 2,4, de 1,8 a 2,2, de 1,8 a 2,0, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,8, de 2,0 a 2,6, de 2,0 a 2,4, de 2,0 a 2,2, de 2,2 a 3,0, de 2,2 a 2,8, de 2,2 a 2,6, de 2,2 a 2,4, de 2,4 a 3,0, de 2,4 a 2,8, de 2,4 a 2,6, de 2,6 a 0,3, de 2,6 a 2,8 o de 2,8 a 3,0.

En algunas realizaciones, las composiciones de polietileno pueden tener un peso molecular promedio z (M_z) de 200.000 g/mol a 400.000 g/mol cuando se miden mediante técnicas de GPC convencionales como se describe en la presente memoria. Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una M_z de 200.000 g/mol a 350.000 g/mol, de 200.000 g/mol a 300.000 g/mol, de 200.000 g/mol a 250.000 g/mol, de 250.000 g/mol a 400.000 g/mol, de 250.000 g/mol a 350.000 g/mol, de 250.000 g/mol a 300.000 g/mol, de 300.000 g/mol a 400.000 g/mol, de 300.000 g/mol a 350.000 g/mol, o de 350.000 g/mol a 400.000 g/mol cuando se mide mediante técnicas de GPC de dispersión de luz como se describe en la presente memoria. Sin pretender imponer ninguna teoría, un M_z más alto puede estar relacionado típicamente con mayores propiedades mecánicas; sin embargo, en realizaciones de la presente descripción, las composiciones de polietileno pueden presentar propiedades mecánicas mejoradas, mientras que tienen un peso molecular promedio z (M_z) de 200.000 g/mol a 400.000 g/mol.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un peso molecular promedio en número (Mn), según lo determinado por GPC conv, en el intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 10.000, 20.000 o 25.000 g/mol hasta un límite superior de 35.000, 40.000, 45.000 o 50.000 g/mol.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad en estado fundido, $\text{Eta}^*0,1 / \text{Eta}^*100$, en el intervalo de 2,2 a 7,0. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 2,2, 2,3, 2,4 o 2,5 hasta un límite superior de 6,0, 6,2, 6,5 o 7,0.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener peso molecular promedio en peso (Mw), determinado por GPC conv, en el intervalo de 70.000 a 200.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 70.000, 75.000 o 78.000 g/mol hasta un límite superior de 120.000, 140.000, 160.000, 180.000 o 200.000 g/mol.

Según algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (Mw/Mn), según lo determinado por GPC conv, en el intervalo de 2,0 a 5,0. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular de 2,0 a 4,5, de 2,0 a 4,0, de 2,0 a 3,5, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,5, de 2,5 a 5,0, de 2,5 a 4,5, de 2,5 a 4,0, de 2,5 a 3,5, de 2,5 a 3,0, de 3,0 a 5,0, de 3,0 a 4,5, de 3,0 a 4,0, de 3,0 a 3,5, de 3,5 a 5,0, de 3,5 a 4,5, de 3,5 a 4,0, de 4,0 a 5,0, de 4,0 a 4,5, de 4,5 a 5,0, o cualquier combinación de estos intervalos. Como se describe actualmente, la distribución de peso molecular se puede calcular según las técnicas de cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación entre el peso molecular promedio z y el peso molecular promedio en peso (Mz/Mw) de 1,5 a 3,5 cuando se mide mediante técnicas de GPC convencionales, tal como se describe aquí. Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación del peso molecular promedio z al peso molecular promedio en peso (Mz/Mw) de 1,5 a 3,0, de 1,5 a 2,5, de 1,5 a 2,0, de 1,5 a 1,8, de 1,8 a 3,5, de 1,8 a 3,0, de 1,8 a 2,5, de 1,8 a 2,0, de 2,0 a 3,5, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,5, de 2,5 a 3,5, de 2,5 a 3,0 o de 3,0 a 3,5 cuando se mide mediante técnicas de GPC de dispersión de luz como se describe en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende un valor del índice de distribución de comonomeros ponderado molecular (MWCDI) de 0,9 a 10,0. Según una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener un valor de MWCDI de 0,9 a 9,0, de 0,9 a 8,0, de 0,9 a 7,0, de 0,9 a 6,0, de 0,9 a 5,0, de 0,9 a 4,0, de 0,9 a 3,0, de 0,9 a 2,0, de 0,9 a 1,0, de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 9,0, de 1,0 a 8,0, de 1,0 a 7,0, de 1,0 a 6,0, de 1,0 a 5,0, de 1,0 a 4,0, de 1,0 a 3,0, de 1,0 a 2,0, de 2,0 a 10,0, de 2,0 a 9,0, de 2,0 a 8,0, de 2,0 a 7,0, de 2,0 a 6,0, de 2,0 a 5,0, de 2,0 a 4,0, de 2,0 a 3,0, de 3,0 a 10,0, de 3,0 a 9,0, de 3,0 a 8,0, de 3,0 a 7,0, de 3,0 a 6,0, de 3,0 a 5,0, de 3,0 a 4,0, de 4,0 a 10,0, de 4,0 a 9,0, de 4,0 a 8,0, de 4,0 a 7,0, de 4,0 a 6,0, de 4,0 a 5,0, de 5,0 a 10,0, de 5,0 a 9,0, de 5,0 a 8,0, de 5,0 a 7,0, de 5,0 a 6,0, de 0,9 a 10,0, de 0,9 a 9,0, de 0,9 a 8,0, de 0,9 a 7,0, de 7,0 a 10,0, de 7,0 a 9,0, de 7,0 a 8,0, de 8,0 a 10,0, de 8,0 a 9,0, o de 9,0 a 10,0. Sin pretender imponer ninguna teoría, el valor del índice de distribución de comonomero ponderado molecular (MWCDI) se refiere a la distribución de comonomeros, que afecta a la resistencia del polímero. Un valor MWCDI negativo puede reflejar que un comonomero no está distribuido de manera óptima y, por lo tanto, el copolímero puede no presentar un rendimiento mecánico suficiente.

En una realización, la composición de polietileno tiene un nivel de insaturación de vinilo superior a 10 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales. Por ejemplo, superior a 20 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 50 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 70 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 100 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales.

Como se describe en la presente memoria, una “fracción” de polietileno se refiere a una parte de la composición total de la composición de polietileno multimodal. Las realizaciones descritas en la presente memoria incluyen al menos una “primera fracción de polietileno” y una “segunda fracción de polietileno”. Las diversas fracciones incluidas en la composición de polietileno pueden cuantificarse por su intervalo de temperatura en un perfil de elución a través de un método de análisis de distribución de composición de comonomero mejorada (iCCD). A menos que se especifique, cualquier perfil de elución denominado en la presente memoria es el perfil de elución observado mediante iCCD. Los ejemplos de dichas fracciones se entenderán mejor en vista de los ejemplos proporcionados en la presente memoria. En general, la primera fracción puede incluir un pico en el intervalo de temperatura de la primera fracción y la segunda fracción puede incluir un pico en el intervalo de temperatura de la segunda fracción. Las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria pueden denominarse “multimodales”, lo que significa que incluyen al menos dos picos en su perfil de elución.

En referencia a la distribución de iCCD descrita, la Figura 1 representa esquemáticamente una distribución de iCCD 100 de la muestra junto con la curva de fracción de peso acumulativa 200. La Figura 1 representa, en general, varias características de los perfiles de iCCD de las composiciones de polietileno descritas en la presente memoria, tales como la primera fracción, la segunda fracción, las anchuras de medio pico, etc., que se analizan en detalle en la

presente memoria. Como tal, la Figura 1 puede usarse como referencia con respecto a las descripciones relacionadas con el perfil iCCD proporcionado en la presente memoria. Específicamente, se representan la primera fracción 102 y la segunda fracción 106. La primera fracción 102 tiene un pico 104 y la segunda fracción 106 tiene un pico 108. Cada fracción tiene una anchura de pico a la mitad 110 y 112. Debe entenderse que el perfil de la Figura 1 no se deriva de la experimentación u observación, sino que se suministra con fines informativos para describir características particulares de un perfil de elución de iCCD.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una primera área de fracción de polietileno en el intervalo de temperatura de 45 °C a 87 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis mejorado de distribución de la composición de comonómeros (iCCD). Como se utiliza en la presente memoria, el área de la primera fracción de polietileno puede definirse como el área en el perfil de elución por debajo del pico único de la primera fracción de polietileno entre 45 °C y 87 °C. La primera fracción de área de polietileno puede corresponder a la masa relativa total de la fracción polimérica en la composición de polietileno multimodal.

En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno puede tener un único pico en un intervalo de temperatura de 45 °C a 87 °C en un perfil de elución mediante iCCD. Como se utiliza en la presente memoria, un “pico único” se refiere a un iCCD en donde una fracción particular incluye solo un pico. Es decir, en algunas realizaciones, el iCCD de la primera fracción de polietileno incluye solo una región con pendiente ascendente seguida de una región con pendiente descendente para formar el pico único. En una o más realizaciones, el pico único de la primera fracción de polietileno puede estar en un intervalo de temperatura de 60 °C a 80 °C, tal como de 65 °C a 75 °C.

Debe entenderse que un pico en la primera fracción de polietileno puede no formarse por un mínimo local en la fracción de polietileno respectiva en un límite de temperatura definido. Es decir, el pico debe ser un pico en el contexto de todo el espectro, no un pico formado por la temperatura umbral de una fracción de polietileno. Por ejemplo, si un único pico seguido de un valle único estaba presente en una fracción de polietileno (una pendiente hacia arriba seguida de una pendiente hacia abajo, seguida de una pendiente hacia arriba), solo estaría presente un único pico en dicha fracción de polietileno.

En una o más realizaciones, la primera área de fracción de polietileno puede comprender al menos 50 % del área total del perfil de elución (por ejemplo, al menos 52 %, al menos 54 %, al menos 56 %, al menos 58 % y al menos 60 % del área total del perfil de elución). Por ejemplo, la primera área de fracción de polietileno puede comprender del 50 % al 70 % del área total del perfil de elución, tal como del 50 % al 65 %, del 50 % al 60 %, o del 50 % al 55 % del área total del perfil de elución. Sin pretender imponer ninguna teoría, la primera área de fracción de polietileno se refiere a la cantidad de incorporación de comonómero, que por lo tanto puede afectar a las propiedades de la composición global de polietileno. En algunas realizaciones, tener una primera área de fracción de polietileno que comprenda al menos el 50 % del área total del perfil de elución puede permitir que la composición global de polietileno muestre suficientes propiedades de módulo secante, propiedades de resistencia al rompimiento o ambas.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno puede tener una segunda área de fracción de polietileno en el intervalo de temperatura de 95 °C a 120 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis mejorado de distribución de la composición de comonómeros (iCCD). Como se utiliza en la presente memoria, la segunda área de la fracción de polietileno se puede definir como el área en el perfil de elución por debajo de la tercera fracción de polietileno entre 95 °C y 110 °C. La primera fracción de área de polietileno puede corresponder con la masa relativa total de la fracción de polímero en la composición de polietileno.

En una o más realizaciones, la segunda fracción de polietileno puede tener un único pico en el intervalo de temperatura de 95 °C y 120 °C en el perfil de elución a través de iCCD. Debe entenderse que un pico en la segunda fracción de polietileno puede no formarse por un mínimo local en la fracción de polietileno respectiva en un límite de temperatura definido. Es decir, el pico debe ser un pico en el contexto de todo el espectro, no un pico formado por la temperatura umbral de una fracción de polietileno. Por ejemplo, si un único pico seguido de un valle único estaba presente en una fracción de polietileno (una pendiente hacia arriba seguida de una pendiente hacia abajo, seguida de una pendiente hacia arriba), solo estaría presente un único pico en dicha fracción de polietileno. El intervalo de temperatura de la segunda fracción de polietileno de 95 °C a 120 °C puede ser deseable debido a que el componente de alta densidad y bajo peso molecular a 95 °C y 120 °C puede permitir que el polietileno logre una mayor densidad general mientras mantiene una fracción de menor densidad.

Según una o más realizaciones, la segunda área de fracción de polietileno puede comprender menos de o igual a 23 % del área total del perfil de elución (por ejemplo, menos de 15 % o menos de 10 % del área total del perfil de elución). Por ejemplo, la primera área de fracción de polietileno puede comprender de 6 % a 23 %, de 6 % a 20 %, de 6 % a 16 %, de 6 % a 12 %, de 6 % a 8 %, de 8 % a 23 %, de 8 % a 16 %, de 8 % a 12 %, de 12 % a 23 %, de 12 % a 16 %, o de 16 % a 23 % del área total del perfil de elución.

Según algunas realizaciones, la relación del área de la primera fracción de polietileno al área de la segunda fracción de polietileno puede ser de 2,9 a 12,5, de 2,9 a 12,0, de 2,9 a 10,0, de 2,9 a 8,0, de 2,9 a 6,0, de 2,9 a 4,0, de 2,9 a 3,0, de 3,0 a 12,5, de 3,0 a 12,0, de 3,0 a 10,0, de 3,0 a 8,0, de 3,0 a 6,0, de 3,0 a 4,0, de 4,0 a 12,5, de 4,0 a 12,0,

ES 2 985 407 T3

de 4,0 a 10,0, de 4,0 a 8,0, de 4,0 a 6,0, de 6,0 a 12,5, de 6,0 a 12,0, de 6,0 a 10,0, de 6,0 a 8,0, de 8,0 a 12,5, de 8,0 a 12,0, de 8,0 a 10,0, de 10,0 a 12,5, de 10,0 a 12,0, de 12,0 a 12,5, o cualquier combinación de estos intervalos.

5 En algunas realizaciones, la formulación de polietileno también puede incluir un HDPE, un LDPE y combinaciones de los mismos.

10 En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir LDPE. En una o más realizaciones, el LDPE puede tener un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 10,0 g/10 min cuando se mide según ASTM D1238 a una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190 °C. En algunas realizaciones, el LDPE puede tener un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 2,0 g/10 min. En algunas realizaciones, el LDPE puede tener una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,935 g/cm³ cuando se mide según ASTM D792. En otra realización, el LDPE puede tener una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,925 g/cm³.

15 En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir hasta 20 % en peso de LDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, cada subcapa de piel puede incluir de 0 % en peso a 20 % en peso, de 0 % en peso a 15 % en peso, de 0 % en peso a 10 % en peso, de 0 % en peso a 5 % en peso, de 5 % en peso a 20 % en peso, de 5 % en peso a 15 % en peso, de 5 % en peso a 10 % en peso, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 15 % en peso, o de 15 % en peso a 20 % en peso de LDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno.

20 En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,950 g/cm³ y hasta 0,980 g/cm³ cuando se mide según ASTM D792. En otra realización, el HDPE puede tener una densidad de 0,950 g/cm³ a 0,980 g/cm³, de 0,950 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,950 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,960 g/cm³ a 0,980 g/cm³, de 0,960 g/cm³ a 0,970 g/cm³, o de 0,970 g/cm³ a 0,980 g/cm³.

25 En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir un HDPE que tiene un índice de fusión (I_2) de 0,1 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 10,0 g/10 min cuando se mide según ASTM D1238 a una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190 °C. También se contempla que el índice de fusión (I_2) del polietileno de alta densidad puede ser de 0,1 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 10,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 5,0 g/10 min a 10,0 g/10 min.

30 Se contemplan diversas metodologías para producir polietileno de alta densidad. Por ejemplo, las resinas de HDPE se pueden elaborar utilizando sistemas de catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

35 En una o más realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir hasta 20 % en peso de HDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, cada subcapa de piel puede incluir de 0 % en peso a 20 % en peso, de 0 % en peso a 15 % en peso, de 0 % en peso a 10 % en peso, de 0 % en peso a 5 % en peso, de 5 % en peso a 20 % en peso, de 5 % en peso a 15 % en peso, de 5 % en peso a 10 % en peso, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 15 % en peso, o de 15 % en peso a 20 % en peso de HDPE, con respecto al peso total de la formulación de polietileno.

40 Debe entenderse que la formulación de polietileno puede comprender además uno o más aditivos conocidos por los expertos en la técnica tales como, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores que incluyen estabilizadores de viscosidad, estabilizadores hidrolíticos, antioxidantes primarios y secundarios, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos u otros agentes colorantes, cargas inorgánicas, retardantes de llama, lubricantes, agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio y escamas, fibra o pulpa sintética (por ejemplo, aramida), agentes espumantes o de soplado, auxiliares de procesamiento, aditivos de deslizamiento, agentes antibloqueo tales como sílice o talco, agentes de liberación, resinas pegajosas o combinaciones de dos o más de los mismos. Las cargas inorgánicas, tales como carbonato de calcio y similares, también se pueden incorporar en la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, la formulación de polietileno puede incluir hasta un 5 por ciento en peso de dichos aditivos adicionales con respecto al peso total de la formulación de polietileno. En algunas realizaciones, la cantidad total de aditivos en la formulación de polietileno puede ser del 0,5 % en peso al 5 % en peso, del 0,5 % en peso al 4 % en peso, del 0,5 % en peso al 3 % en peso, del 0,5 % en peso al 2 % en peso, del 0,5 % en peso al 1 % en peso, del 1 % en peso al 5 % en peso, del 1 % en peso al 4 % en peso, del 1 % en peso al 3 % en peso, del 1 % en peso al 2 % en peso, del 2 % en peso al 5 % en peso, del 2 % en peso al 4 % en peso, del 2 % en peso al 3 % en peso, del 3 % en peso al 5 % en peso, del 3 % en peso al 4 % en peso, o del 4 % en peso al 5 % en peso con respecto al peso total de la formulación de polietileno. La incorporación de los aditivos se puede llevar a cabo mediante cualquier proceso conocido tal como, por ejemplo, mediante mezclado en seco, extruyendo una mezcla de los diversos constituyentes, mediante la técnica convencional de mezcla maestra, o similar.

Polimerización de la composición de polietileno

65 Los procesos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en solución que usan uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores adiabáticos, reactores de

tanque agitado, reactores autoclave en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones de polietileno pueden producirse, por ejemplo, mediante procesos de polimerización en fase de solución, utilizando uno o más reactores de bucle, reactores adiabáticos y combinaciones de los mismos.

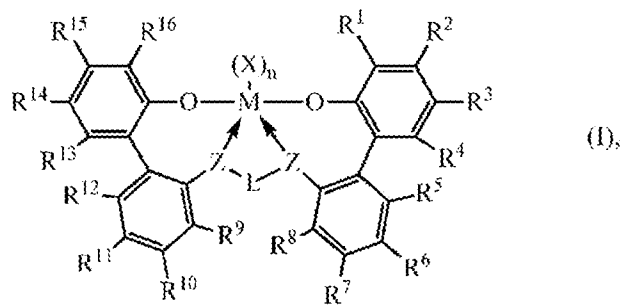
5 En general, el proceso de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle y/o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 °C a 250 °C; por ejemplo, de 135 °C a 200 °C, y a presiones en el intervalo de 2,07 MPa a 6,89 MPa (de 300 psig a 1000 psig), por ejemplo, de 3,10 MPa a 5,17 MPa (de 450 psig a 750 psig).

10 En una realización, la composición de polietileno se puede producir en dos reactores de bucle en configuración en serie, donde la temperatura del primer reactor está en el intervalo de 115 °C a 200 °C, por ejemplo, de 135 °C a 165 °C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 °C a 210 °C, por ejemplo, de 185 °C a 200 °C. En otra realización, la composición de polietileno se puede producir en un solo reactor, la temperatura del reactor está en el intervalo de 115 °C a 200 °C, por ejemplo, de 130 °C a 190 °C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de solución está típicamente en el intervalo de 2 minutos a 40 minutos, por ejemplo, de 5 minutos a 20 minutos. El etileno, el disolvente, uno o más sistemas catalizadores, opcionalmente uno o más cocatalizadores y, opcionalmente, uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los disolventes ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical. La mezcla resultante de la composición de polietileno y el disolvente se retira a continuación del reactor o reactores, y se aísla la composición de polietileno. Típicamente, el disolvente se recupera a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un recipiente de separación y, a continuación, el disolvente se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

25 En una realización, la composición de polietileno puede producirse, mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en donde el etileno, y opcionalmente una o más α -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un reactor, para producir un primer polímero a base de etileno, y el etileno, y opcionalmente una o más α -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un segundo reactor, para producir un segundo polímero a base de etileno. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

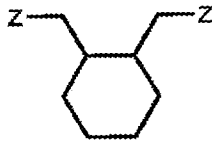
En otra realización, la composición de polietileno se puede producir a través de un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en donde el etileno, y opcionalmente una o más α -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

Los procesos pueden incluir polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en solución, en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de Estructura I, para formar un primer polímero a base de etileno; y polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero a base de etileno; y en donde la Estructura I es la siguiente:



55 en donde: M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno de ellos independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero desde 0 hasta 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y cada X, independientemente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen, de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y cada Z, independientemente, es O, S, Nhidrocarbilo(C₁-C₄₀), o Phidrocarbilo(C₁-C₄₀); y en donde el fragmento Z-L-Z está compuesto por la fórmula (1):

60



R¹ a R¹⁶ se seleccionan cada uno, independientemente, del grupo que consiste en lo siguiente: un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, RC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); R^P es un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y R^N es un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (de R¹ a R¹⁶) pueden combinarse juntos en una o más estructuras de anillo, teniendo independientemente cada una de dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

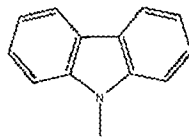
En una realización, dicho proceso comprende polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos una α-olefina, en solución, en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de la Estructura I, para formar un primer polímero basado en etileno; y polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos una α-olefina, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero basado en etileno. En una realización adicional, cada α-olefina es independientemente una α-olefina C₁-C₈.

En una realización, opcionalmente, dos o más grupos R de R⁹ a R¹³, o R⁴ a R⁸ pueden combinarse en una o más estructuras de anillo, teniendo independientemente cada una de dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

En una realización, M es hafnio.

En una realización, R³ y R¹⁴ son cada uno independientemente un alquilo y, adicionalmente, un alquilo C₁-C₃ y, adicionalmente, metilo.

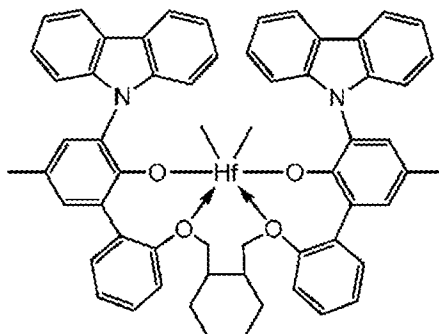
En una realización, R¹ y R¹⁶ son cada uno los siguientes:



En una realización, cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos, independientemente, no se sustituye o se sustituye con uno o más sustituyentes R^S; y cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, una sustitución de polifluoro, una sustitución de perfluoro, alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquileno (C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R independientemente es un alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido.

En una realización, dos o más de R¹ a R¹⁶ no se combinan para formar una o más estructuras de anillo.

En una realización, el sistema catalítico adecuado para producir el primer polímero a base de etileno es un sistema catalítico que comprende bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodilhafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente Estructura: IA:



(IA).

Los catalizadores de Ziegler/Natta adecuados para el uso en la invención son catalizadores típicos de tipo Ziegler soportados, que son particularmente útiles a altas temperaturas de polimerización en procesos de solución. Los ejemplos de tales composiciones son aquellas derivadas de compuestos de organomagnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno, y un compuesto de metal de transición. Se describen ejemplos de dichos catalizadores en las patentes US-4.612.300; US-4.314.912; y US-4.547.475.

Los compuestos de organomagnesio particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocarbilmagnesio soluble en hidrocarburos, tal como dialquilos de magnesio y diarilos de magnesio. Los dialquilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen, particularmente, n-butil-sec-butilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, isopropil-n-butil-magnesio, etil-n-hexil-magnesio, etil-n-butilmagnesio, di-n-octilmagnesio y otros, donde el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los diarilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio. Los compuestos de organomagnesio adecuados incluyen alcóxidos y arilóxidos de alquil y arilmagnesio y haluros de aril y alquilmagnesio, siendo más deseables los compuestos de organomagnesio libres de halógeno.

Las fuentes de haluro incluyen haluros no metálicos activos, haluros metálicos y cloruro de hidrógeno. Los haluros no metálicos adecuados se representan con la fórmula $R'X$, en donde R' es hidrógeno o un radical orgánico monovalente activo, y X es un halógeno. Los haluros no metálicos particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, haluros de hidrógeno y haluros orgánicos activos, tales como haluros de t-alquilo, haluros de alilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo activos. Por haluro orgánico activo se entiende un haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al menos tan activo, es decir, que se pierde tan fácilmente en otro compuesto, como el halógeno de cloruro de sec-butilo, preferiblemente tan activo como el cloruro de t-butilo. Además de los monohaluros orgánicos, se entiende que los dihaluros orgánicos, trihaluros y otros polihaluros que son activos, como se define anteriormente, también se emplean adecuadamente. Los ejemplos de haluros no metálicos activos preferidos incluyen cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de metilvinilcarbinilo, bromuro de α -feniletilo, cloruro de difenilmetilo y similares. Los más preferidos son cloruro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, cloruro de alilo y cloruro de bencilo.

Los haluros metálicos adecuados incluyen los representados por la fórmula $MR_y-a X_a$, en donde: M es un metal del Grupo IIB, IIIA o IVA de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev; R es un radical orgánico monovalente; X es un halógeno; y tiene un valor correspondiente a la valencia de M ; y " a " tiene un valor de 1 a y . Los haluros metálicos preferidos son haluros de aluminio de la fórmula $AlR_{3-a} X_a$, en donde cada R es independientemente hidrocarbilo, tal como alquilo; X es un halógeno; y a es un número de 1 a 3. Los más preferidos son haluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y bromuro de dietilaluminio, siendo especialmente preferido dicloruro de etilaluminio. Alternativamente, puede emplearse adecuadamente un haluro metálico, tal como tricloruro de aluminio, o una combinación de tricloruro de aluminio con un haluro de alquilaluminio, o un compuesto de trialquilaluminio.

Se puede emplear útilmente cualquiera de los compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta convencionales, como componente de metal de transición para preparar el componente de catalizador soportado. Típicamente, el componente de metal de transición es un compuesto de un metal del Grupo IVB, VB o VIB. El componente de metal de transición se representa generalmente mediante las fórmulas: $TrX'_{4-q}(OR)_q$, $TrX'_{4-q}(R_2)_q$, VOX'_3 y $VO(OR)_3$.

Tr es un metal del Grupo IVB, VB o VIB, preferiblemente un metal del Grupo IVB o VB, preferiblemente titanio, vanadio o zirconio; q es 0 o un número igual o inferior a 4; X' es un halógeno, y R_1 es un grupo alquilo, grupo arilo o grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y R_2 es un grupo alquilo, grupo arilo, grupo aralquilo, aralquilos sustituidos y similares.

Los arilo, aralquilos y aralquilos sustituidos contienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono. Cuando el compuesto de metal de transición contiene un grupo hidrocarbilo, R_2 , que es un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, el grupo hidrocarbilo preferiblemente no contendrá un átomo de H en la posición beta con respecto al enlace metal-carbono. Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de grupos aralquilo son metilo, neopentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilhexilo; grupos arilo tales como bencilo; grupos cicloalquilo tales como 1-norbornilo. Si se desea, pueden emplearse mezclas de estos compuestos de metal de transición.

Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(O-iC_3H_7)_4$, y $Ti(O-nC_4H_9)_4$. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de vanadio incluyen VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)_3$, y $VO(OC_4H_9)_3$. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de zirconio incluyen $ZrCl_4$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$, y $ZrCl(OC_4H_9)_3$.

Se puede usar un soporte de óxido inorgánico en la preparación del catalizador, y el soporte puede ser cualquier óxido en partículas, u óxido mixto que se haya deshidratado térmica o químicamente, de tal manera que esté sustancialmente libre de humedad adsorbida. Véanse las patentes US-4.612.300; US-4.314.912; y US-4.547.475.

Componente de cocatalizador

Los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden volverse catalíticamente activos poniéndolos en contacto con, o combinándolos con, el cocatalizador de activación, o usando una técnica de activación, tal como las que se conocen en la técnica, para el uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los cocatalizadores de activación adecuados para el uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se dan a conocer, por ejemplo, en la patente US-6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis ilustrativos son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio sustituido por tri(hidrocarbilo) o boro sustituido por tri(hidrocarbilo). En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo)-boro, son compuestos de tri(alquilo (C₁-C₁₀))-aluminio o tri(arilo (C₆-C₁₈))-boro, y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ilustrativos son tris (fenil sustituido por flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tris (hidrocarbilo C₁-C₂₀) (p. ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio tetra(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (p. ej., bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se utiliza en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)-N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones ilustrativas de cocatalizadores de activación de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquil (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ilustrativas son combinaciones de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un aluminoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un aluminoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de números de moles de las realizaciones ilustrativas de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano) [p. ej., (complejo metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenil)borano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ilustrativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han descrito previamente muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes patentes: US-5.064.802; US-5.153.157; US-5.296.433; US-5.321.106; US-5.350.723; US-5.425.872; US-5.625.087; US-5.721.185; US-5.783.512; US-5.883.204; US-5.919.983; US-6.696.379; y US-7.163.907. Se describen ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados en el documento US-5.296.433. Se describen ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición en los documentos US-5.064.802; US-5.919.983; US-5.783.512. Se describen ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición en el documento US-5.321.106. Se describen ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición en el documento US-5.350.723. Se describen ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición en el documento US-5.625.087. Se describen ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano en el documento US-5.296.433. También se describen algunos de estos catalizadores en una parte del documento US-6.515.155 B1 que comienza en la columna 50, en la línea 39, y continúa hasta la columna 56, en la línea 55.

En algunas realizaciones, los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden activarse para formar una composición catalítica activa mediante la combinación con uno o más cocatalizadores, tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa: aluminoxano de metilo modificado (MMAO), amina de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, aluminio de tritilo (TEA), y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. En una realización, puede usarse una combinación de una mezcla de un tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

Artículos

Las realizaciones de la presente descripción también se refieren a artículos, tales como tubos de irrigación, formados a partir de las formulaciones de polietileno de la presente descripción. Dichos artículos pueden formarse a partir de cualquiera de las formulaciones de polietileno de la presente descripción descritas en la presente memoria. Los tubos de irrigación pueden incluir perforaciones en las paredes de los tubos que permiten la descarga del agua (u otros líquidos) a través de las perforaciones y que fluya a través de los tubos. Los tubos de irrigación pueden incluir uno o más tubos, incluidos los tubos interior (o «suministro») y exterior (o «descarga»), cada uno de los cuales puede incluir perforaciones. Los tubos de irrigación de la presente descripción pueden ser particularmente útiles en aplicaciones en las que se desea un equilibrio entre las propiedades de rigidez y resistencia al rompimiento. Los ejemplos de tales tubos de irrigación pueden incluir cintas de goteo y tubos. Dichos tubos de irrigación de plástico pueden ser de beneficio sustancial, particularmente en climas áridos. La naturaleza ligera de los tubos puede permitir el enterramiento de los tubos fácilmente a mano o de manera beneficiosa mediante el uso de un arado tipo topo, un arado para colocar alambre o un aparato similar a una profundidad conveniente en el suelo.

Los tubos de irrigación pueden estar formados por una película que comprende las formulaciones de polietileno descritas en la presente memoria, donde dos tiras de película se perforan, se alinean en relación cara a cara, se doblan y se sellan térmicamente para formar un sello en los bordes donde se unen las dos tiras de película.

Durante el uso, al mantener la presión del agua a través de los tubos de irrigación (es decir, del orden de unas pocas libras por pulgada cuadrada), se puede introducir un suministro continuo de humedad al suelo. Por lo tanto, los tubos de irrigación pueden proporcionar un sistema de irrigación eficaz cuya instalación puede tener un coste relativamente bajo. En algunas realizaciones, los tubos de irrigación pueden instalarse de tal manera que su elevación se mantenga razonablemente constante, de lo contrario, el flujo en las partes más bajas será mucho mayor que en las partes más altas.

Las composiciones poliolefinicas convencionales adecuadas para aplicaciones de irrigación por goteo pueden incluir una mezcla de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) con un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE) o combinaciones de los mismos. Sin embargo, en algunas realizaciones de la presente descripción, proporcionar una formulación de polietileno que comprende un MDPE, la composición de polietileno descrita en la presente memoria y una composición de mezcla maestra puede proporcionar una combinación de la resistencia al rompimiento deseable sin comprometer la rigidez incluso con espesores reducidos del 15 %. Por lo tanto, las realizaciones de la presente descripción pueden proporcionar una formulación de polietileno que, cuando se utiliza en tubos de irrigación, proporciona un equilibrio entre propiedades mejoradas de rigidez y resistencia al rompimiento, al tiempo que permite reducir los costos de material.

Los tubos de irrigación de la presente descripción pueden tener una variedad de espesores. El espesor de los tubos de irrigación puede depender de una serie de factores que incluyen, por ejemplo, la composición de la formulación de polietileno, las propiedades deseadas de los tubos de irrigación, la aplicación de uso final deseada de los tubos de irrigación, el proceso de fabricación de los tubos de irrigación y otros. En algunas realizaciones, los tubos de irrigación pueden tener un espesor de 0,13 mm a 1,27 mm (5 mils a 50 mils), de 0,13 mm a 1,02 mm (5 mils a 40 mils), de 0,13 mm a 0,76 mm (5 mils a 30 mils), de 0,13 mm a 0,51 mm (5 mils a 20 mils), de 0,13 mm a 0,25 mm (5 mils a 10 mils), de 0,25 mm a 1,27 mm (de 10 mils a 50 mils), de 0,25 mm a 1,02 mm (10 mils a 40 mils), de 0,25 mm a 0,76 mm (de 10 mils a 30 mils), de 0,25 mm a 0,51 mm (10 mils a 20 mils), de 0,51 mm a 1,27 mm (de 20 mils a 50 mils), de 0,51 mm a 1,02 mm (20 mils a 40 mils), de 0,51 mm a 0,76 mm (20 mils a 30 mils), de 0,76 mm a 1,27 mm (de 30 mils a 50 mils), de 0,76 mm a 1,02 mm (30 mils a 40 mils), o de 1,02 mm a 1,27 mm (de 40 mils a 50 mils).

En algunas realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una resistencia al rompimiento de más de 0,65 MPa (6,5 bar) cuando se mide según NBR ISO 9261. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una resistencia al rompimiento mayor que o igual a 0,65 MPa (6,5 bar), mayor que o igual a 0,70 MPa (7,0 bar), o mayor que o igual a 0,75 MPa (7,5 bar) cuando se mide según NBR ISO 9261. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una resistencia al rompimiento de 0,65 MPa a 0,90 MPa (6,5 bar a 9,0 bar), de 0,65 MPa a 0,85 MPa (6,5 bar a 8,5 bar), de 0,65 MPa a 0,80 MPa (6,5 bar a 8,0 bar), de 0,65 MPa a 0,75 MPa (6,5 bar a 7,5 bar), de 0,65 MPa a 0,70 MPa (6,5 bar a 7,0 bar), de 0,70 MPa a 0,90 MPa (7,0 bar a 9,0 bar), de 0,70 MPa a 0,85 MPa (7,0 bar a 8,5 bar), de 0,70 MPa a 0,80 MPa (7,0 bar a 8,0 bar), de 0,70 MPa a 0,75 MPa (7,0 bar a 7,5 bar), de 0,75 MPa a 0,90 MPa (7,5 bar a 9,0 bar), de 0,75 MPa a 0,85 MPa (7,5 bar a 8,5 bar), de 0,75 MPa a 0,80 MPa (7,5 bar a 8,0 bar), de 0,80 MPa a 0,90 MPa (8,0 bar a 9,0 bar), de 0,80 MPa a 0,85 MPa (8,0 bar a 8,5 bar) o de 0,85 MPa a 0,90 MPa (de 8,5 bar a 9,0 bar), cuando se mide según la norma NBR ISO 9261.

En algunas realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y un módulo secante al 2 % en la dirección de la máquina de más de 150 MPa cuando se mide según ASTM D882. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y un módulo secante al 2 % en la dirección de la máquina mayor que 150 MPa, mayor que

o igual a 155 MPa, mayor que o igual a 160 MPa, o mayor que o igual a 165 MPa cuando se mide según ASTM D882. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y un módulo secante al 2 % en la dirección de la máquina de 150 MPa a 180 MPa, de 150 MPa a 170 MPa, de 150 MPa a 160 MPa, de 160 MPa a 180 MPa, de 160 MPa a 170 MPa, o de 170 MPa a 180 MPa cuando se mide según ASTM D882.

En algunas realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de cedencia de al menos 6,8 MPa cuando se mide según ASTM D882. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de cedencia mayor que o igual a 6,8 MPa, mayor que o igual a 7,0 MPa, o mayor que o igual a 7,5 MPa cuando se mide según ASTM D882. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de cedencia de 6,8 MPa a 10,0 MPa, de 6,8 MPa a 9,0 MPa, de 6,8 MPa a 8,0 MPa, de 6,8 MPa a 7,0 MPa, de 7,0 MPa a 10,0 MPa, de 7,0 MPa a 9,0 MPa, de 7,0 MPa a 8,0 MPa, de 8,0 MPa a 10,0 MPa, de 8,0 MPa a 9,0 MPa, o de 9,0 MPa a 10,0 MPa, cuando se mide según ASTM D882.

En algunas realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de rotura de al menos 10,5 MPa cuando se mide según ASTM D882. Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de rotura mayor que o igual a 10,5 MPa, mayor que o igual a 11,0 MPa, mayor que o igual a 11,5 MPa, o mayor que o igual a 12,0 MPa cuando se mide según ASTM D882.

Según una o más realizaciones, el artículo puede ser una cinta de goteo que tiene un espesor de 0,41 mm a 0,46 mm (16 mil a 18 mil) y una fuerza de tensión de rotura de 10,5 MPa a 14,0 MPa, de 10,5 MPa a 13,5 MPa, de 10,5 MPa a 13,0 MPa, de 10,5 MPa a 12,5 MPa, de 10,5 MPa a 12,0 MPa, de 10,5 MPa a 11,5 MPa, de 10,5 MPa a 11,0 MPa, de 11,0 MPa a 14,0 MPa, de 11,0 MPa a 13,5 MPa, de 11,0 MPa a 13,0 MPa, de 11,0 MPa a 12,5 MPa, de 11,0 MPa a 12,0 MPa, de 11,0 MPa a 11,5 MPa, de 11,5 MPa a 14,0 MPa, de 11,5 MPa a 13,5 MPa, de 11,5 MPa a 13,0 MPa, de 11,5 MPa a 12,5 MPa, de 11,5 MPa a 12,0 MPa, de 12,0 MPa a 14,0 MPa, de 12,0 MPa a 13,5 MPa, de 12,0 MPa a 13,0 MPa, de 13,0 MPa, de 12,0 MPa a 12,5 MPa, de 12,5 MPa a 14,0 MPa, de 12,5 MPa a 13,5 MPa, de 12,5 MPa a 13,0 MPa, de 13,0 MPa a 14,0 MPa, de 13,0 MPa a 13,5 MPa, de 13,5 MPa a 14,0 MPa, cuando se mide según ASTM D882.

Diversos métodos para producir realizaciones de artículos, tales como tubos de irrigación, a partir de las formulaciones de polietileno descritas en la presente memoria serían familiares para un experto en la técnica. Se contemplan diversas metodologías para producir realizaciones de los tubos de irrigación. En una o más realizaciones, el proceso de fabricación de los tubos de irrigación puede incluir extrusión de película fundida o extrusión de película soplada.

Métodos de ensayo

Los métodos de prueba incluyen lo siguiente:

Índice de fusión

Los índices de fusión I_2 (o $I2$) e I_{10} (o $I10$) de las muestras de polímero se midieron según ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se indican en g/10 min. Las fracciones de las muestras de polímero se midieron mediante la recogida de polímero de producto del reactor que produce esa fracción específica o porción de la composición de polímero. Por ejemplo, la primera fracción de polietileno puede recogerse del reactor produciendo el componente de menor densidad y mayor peso molecular de la composición de polímero. La solución de polímero se seca al vacío antes de la medición del índice de fusión.

Densidad

Las muestras para medición de densidad se prepararon según la norma ASTM D4703. Las mediciones se realizaron, según la norma ASTM D792, método B, en el plazo de una hora del prensado de la muestra.

Método de medición de la viscosidad de cizallamiento cero de fluencia

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

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

Para determinar si la muestra se degrada durante la prueba de fluencia, se lleva a cabo una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, antes y después de la prueba de fluencia, en el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad complejos de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia y se descarta el resultado.

Cromatografía de permeación en gel (CPG)

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos IR5 interno (IR5). El compartimento de horno de muestreador automático se ajustó a 160 °Celsius y el compartimento de columna se ajustó a 150 °Celsius. Las columnas utilizadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineales Agilent "Mixto A" de 30 cm y 20 μ m (micras) y una precolumna de 20 μ m. El disolvente cromatográfico usado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y el caudal fue 1,0 mililitros/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de CPG se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución del peso molecular estrecho con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 y estaban dispuestos en 6 mezclas de tipo "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular del polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polietileno} = A X (M_{poliestireno})^B \quad (EC. 1)$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Se usó un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno. Se hizo un pequeño ajuste a A (de aproximadamente 0,375 a 0,445) para corregir los efectos de resolución de la columna y ensanchamiento de banda, de modo que el homopolímero de polietileno lineal estándar se obtiene en 120.000 de Mw.

Se realizó el recuento total de placas del conjunto de columnas GPC con decano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$Recuento\ de\ placas = 5,54 * \left(\frac{(RV_{pico\ máx.})}{Anchura\ de\ pico\ a\ \frac{1}{2}\ altura} \right)^2 \quad (EC. 2)$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho de pico está en mililitros, el pico máx. es la altura máxima del pico, y 1/2 de altura es 1/2 de altura del pico máximo.

$$Simetría = \frac{(RV_{una\ décima\ de\ altura\ pico\ trasero} - RV_{pico\ máx.})}{(RV_{pico\ máx.} - RV_{una\ décima\ de\ altura\ pico\ delantero})} \quad (EC. 3)$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros y el ancho del pico está en mililitros, Pico máx es la posición máxima del pico, una décima parte de la altura es 1/10 de la altura del pico máximo, y donde el pico trasero se refiere a la cola del pico en volúmenes de retención posteriores al pico máximo y donde el pico delantero se refiere al frente del pico

en volúmenes de retención anteriores al pico máximo. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debe ser superior a 18.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el *software* PolymerChar “Instrument Control”, en donde las muestras se seleccionaron en peso a 2 mg/ml, y se añadió el disolvente (contenía 200 ppm de BHT) a un vial con tapa de septa rociada con nitrógeno previamente, a través del muestreador automático de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160 °Celsius bajo agitación de “baja velocidad”.

Los cálculos de $Mn_{(GPC)}$, $MW_{(GPC)}$, and $Mz_{(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo de PolymerChar GPC-IR según las ecuaciones 4-6, usando el *software* PolymerChar GPCOne™, el cromatograma IR sustraído de referencia en cada punto de recolección de datos igualmente separado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración estándar estrecha para el punto (i) de la ecuación 1.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{polietileno_i}} \right)} \quad (EC. 4)$$

$$MW_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum_i IR_i} \quad (EC. 5)$$

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (EC. 6)$$

Para controlar las desviaciones con el tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra mediante una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de tasa de flujo (FM) se usó para corregir linealmente la tasa de flujo de bombeo (tasa de flujo (nominal)) para cada muestra mediante la alineación RV del respectivo pico de decano dentro de la muestra (RV (FM muestra)) a la del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha (RV (FM calibrado)). Se supone que cualquier cambio en el momento del pico del marcador de decano está relacionado con un desplazamiento lineal en tasa de flujo (tasa de flujo (efectiva)) para toda la prueba. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la posición pico real. Después de calibrar el sistema basándose en un pico de marcador de flujo, la tasa de flujo efectiva (con respecto a la calibración de patrones estrecha) se calcula como la Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó mediante el *software* PolymerChar GPCOne™. La corrección de tasa de flujo aceptable es tal que la tasa de flujo efectiva debería estar dentro de +/- 0,5 % de la tasa de flujo nominal.

$$\text{Caudal(efectivo)} = \text{Caudal(nominal)} * (\text{RV(FM calibrado)} / \text{RV(FM muestra)}) \quad (EC. 7)$$

Método mejorado para el análisis de contenido de comonomero (iCCD)

Se desarrolló un método mejorado para el análisis de contenido de comonomero (iCCD) en 2015 (Cong y Parrott y col., documento WO2017040127A1). La prueba de iCCD se realizó con instrumentación de Fraccionamiento por elución de Cristalización (CEF) (PolymerChar, España) equipado con detector IR-5 (PolymerChar, España) y detector de dispersión de luz en dos ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, actualmente Agilent Technologies). Se instaló una columna de protección rellena con vidrio de 20-27 μm (micrómetros) (MoSCi Corporation, EE. UU.) en un acero inoxidable de 5 cm o 10 cm (longitud) X1/10, 16 cm (4") (DI) justo antes del detector IR-5 en el horno detector. Se usó ortodichlorobenceno (ODCB, 99 % de grado anhidro o grado técnico). Se obtuvo gel de sílice 40 (tamaño de partícula de 0,2-0,5 mm, número de catálogo 10181-3) de EMD Chemicals (se puede usar para secar el disolvente ODCB

antes). El instrumento CEF está equipado con un automuestreador con capacidad de purgado de N₂. El ODCB se rocía con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. La preparación de la muestra se realizó con un automuestreador a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario) con agitación a 160 °C durante 1 hora. El volumen de inyección fue de 300 µl. El perfil de temperatura de iCCD fue: cristalización a 3 °C/min de 105 °C a 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 2 minutos (incluyendo el tiempo de elución de fracción soluble que se establece como 2 minutos), elución a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,0 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recopilaron en un punto de datos/segundo.

La columna iCCD se empaquetó con partículas de níquel recubiertas de oro (Bright 7GNM8-NiS, Nippon Chemical Industrial Co.) en un tubo inoxidable de 15 cm (longitud) X1/10,16 cm (4") (DI). El relleno de la columna y el acondicionamiento fueron con un método de suspensión según la referencia (Cong, R.; Parrott, A.; Hollis, C.; Cheatham, M. WO2017040127A1). La presión final con el relleno de suspensión de TCB fue de 15 MPa (150 bares).

La calibración de la temperatura de la columna se realizó usando una mezcla del homopolímero de polietileno lineal de Material de referencia (que tiene un contenido de comonomero cero, índice de fusión (I_2) de 1,0, polidispersidad M_w/M_n aproximadamente 2,6 por cromatografía de permeación en gel convencional, 1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La calibración de temperatura de iCCD consistió en cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como el desfase de temperatura entre la temperatura de elución de pico medida del Eicosano menos 30,00 °C; (2) sustraer el desfase de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar de iCCD. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00 °C y 140,00 °C de modo que la referencia de polietileno homopolímero lineal tuviera una temperatura máxima a 101,0 °C y el Eicosano tuviera una temperatura máxima de 30,0 °C; (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30 °C, la temperatura de elución por debajo de 30,0 °C se extrapola linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3 °C/min según la referencia (Cerk y Cong y col., US-9.688.795).

El contenido de comonomero frente a la temperatura de elución de iCCD se construyó usando 12 materiales de referencia (homopolímero de etileno y copolímero aleatorio de etileno-octeno elaborado con catalizador de metaloceno de sitio único, que tiene un peso molecular promedio en peso equivalente de etileno que varía de 35.000 a 128.000). Todos estos materiales de referencia se analizaron de la misma manera que se especificó previamente a 4 mg/ml. Las temperaturas del pico de elución informadas se ajustaron linealmente a la ecuación lineal $y = -6,3515x + 101,00$, donde y representaba la temperatura de elución de iCCD y x representaba el % molar de octeno, y R^2 fue 0,978.

El peso molecular del polímero y el peso molecular de las fracciones de polímero se determinó directamente desde el detector LS (ángulo de 90 grados) y el detector de concentración (IR-5) según la aproximación de Rayleigh-Gans-Debys (Striegel and Yau, Modern Size Exclusion Liquid Chromatogram, página 242 y página 263) suponiendo el factor de forma de 1 y todos los coeficientes viriales iguales a cero. Las ventanas de integración se establecen para integrar todos los cromatogramas en la temperatura de elución (la calibración de temperatura se especifica anteriormente) que varía de 23,0 a 120 °C.

El cálculo del peso Molecular (M_w) de iCCD incluye las siguientes cuatro etapas:

(1) Medición del desfase entre detectores. El desplazamiento se define como el desplazamiento del volumen geométrico entre LS con respecto al detector de concentración. Se calcula como la diferencia en el volumen de elución (ml) del pico de polímero entre el detector de concentración y cromatogramas LS. Se convierte en el desfase de temperatura usando la tasa térmica de elución y la tasa de flujo de elución. Se usa un polietileno de alta densidad lineal (que tiene un contenido de comonomero cero, índice de fusión (I_2) de 1,0, polidispersidad M_w/M_n aproximadamente 2,6 por cromatografía de permeación en gel convencional). Se utilizan las mismas condiciones experimentales que las del método de iCCD normal anterior, excepto por los siguientes parámetros: cristalización a 10 °C/min de 140 °C a 137 °C, equilibrio térmico a 137 °C durante 1 minuto como tiempo de elución de la fracción soluble, tiempo de fracción soluble (FS) de 7 minutos, elución a 3 °C/min de 137 °C a 142 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,0 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,80 ml/min. La concentración de muestra es 1,0 mg/ml.

(2) Cada punto de datos LS en el cromatograma LS se desplaza para corregir el desfase entre detectores antes de la integración.

(3) Los cromatogramas LS y de concentración restados de referencia están integrados para todo el intervalo de temperatura de elución de la etapa (1). La constante del detector de MW se calcula usando una muestra de HDPE de MW conocido en el intervalo de 100.000 a 140.000 de M_w y la relación de área de las señales integradas de LS y concentración.

(4) El M_w del polímero se calculó usando la relación de detector de dispersión de luz integrado (ángulo de 90 grados) al detector de concentración y usando la constante del detector de MW.

El cálculo de la media anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura posterior a la mitad de la altura máxima, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia delante desde 35,0 °C, mientras que la temperatura posterior a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0 °C.

5 Relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR)

La ZSVR se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente (Mw-gpc), según las siguientes Ecuaciones (EC) 8 y 9:

10

$$ZSVR = \frac{\eta_{0R}}{\eta_{0L}} \quad (EC. 8)$$

15

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65} \quad (EC. 9)$$

20

El valor de ZSV se obtiene a partir de la prueba de fluencia a 190 °C mediante el método descrito anteriormente. El valor de Mw-gpc se determina mediante el método de GPC convencional (Ecuación 5 del método de GPC convencional). La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció basándose en una serie de materiales de referencia de polietileno lineales. Se puede encontrar una descripción para la relación ZSV-Mw en el procedimiento de ANTEC: Karjala, Teresa P., Sammler, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M. Jr., Huang, Joe W. L., Reichek, Kenneth N., "Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins", Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

25

Análisis dinámico reológico

30

Para caracterizar el comportamiento reológico de los polímeros de etileno sustancialmente lineales, S Lai y G. W. Knight introdujeron (ANTEC '93 Proceedings, Insite (TM) Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene &-01efin Copolymers, New Orleans, La., mayo de 1993) una nueva medición reológica, el índice de reología Dow (DRI) que expresa el "tiempo de relajación normalizado como resultado de la ramificación de cadena larga" de un polímero. S. Lai y col.; (ANTEC '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite(TM) Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relationships, páginas 1814-1815) definieron el DRI como el grado en que la reología de copolímeros de etileno-octeno conocidos como ITP (Poliiolefinsa de tecnología de Insite de Dow) que incorpora ramificaciones de cadena larga en la cadena principal de polímero se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales que se informa que no tienen ramificaciones de cadena larga (LCB) mediante la siguiente ecuación normalizada:

35

40

$$DRI = [3650000 X (\tau_0/\eta_0) - 1]/10 \quad (EC. 10)$$

45

en donde τ_0 es el tiempo de relajación característico del material y es la viscosidad del complejo de velocidad de cizallamiento cero del material. El DRI se calcula mediante el ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad compleja dinámica $\eta^*(\omega)$ frente a la frecuencia aplicada (ω), p. ej., 0,01 - 100 rads/s) como se describe en la patente US- 6. 114.486 con la siguiente ecuación cruzada generalizada, es decir,

$$\eta^* (\omega) = \eta_w/[1+(\omega \cdot \tau_0)^n] \quad (EC. 11)$$

50

en donde n es el índice de la ley de potencia del material, $\eta^*(\omega)$ y ω son la viscosidad compleja medida y los datos de frecuencia aplicada, respectivamente.

55

Las mediciones reológicas dinámicas se llevan a cabo, según la norma ASTM D4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, reómetro ARES de TA Instruments) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión, adecuadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. A continuación, las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y el polímero sobrante en la circunferencia de las placas se recorta. Se permiten 10 minutos adicionales para estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya de nuevo a cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras se hayan equilibrado a 190 °C durante aproximadamente 15 minutos y se ejecuten bajo una cobertura de nitrógeno completa.

60

65

Inicialmente se llevan a cabo dos experimentos de barrido de deformación (SS) a 190 °C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de par que es mayor del 10 % de la escala inferior del transductor, sobre la frecuencia completa (p. ej., 0,01 a 100 rad/s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con

una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad del par a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada esté bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de modo que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales al polímero durante la prueba. Además, un experimento de barrido de tiempo (TS) se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s a la deformación seleccionada (según lo determinado por los experimentos SS) para comprobar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

Los valores de módulo de almacenamiento (o elástico), módulo de pérdida (o viscoso) (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad compleja (η^*) y $\tan \delta$ (la relación de módulo de pérdida y módulo de almacenamiento, G''/G') se obtuvieron en función de la frecuencia (ω) a una temperatura dada (p. ej., 190 °C).

Módulo secante al 1 % y 2 % en MD y en CD según ASTM D882

El módulo secante en MD (dirección de la máquina) y en CD (dirección transversal) se determinó según la norma ASTM D882. El valor del módulo secante indicado fue el promedio de cinco mediciones.

Resistencia al rompimiento

La resistencia al rompimiento de las muestras de tubería se midió según NBR ISO 9261. Los valores se indican en MPa (bar).

Índice de distribución de comonomero ponderado molecular (MWCDCI)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura, GPC-IR, de la empresa PolymerChar (Valencia, España) se equipó con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors' (Amherst, MA), modelo 2040, y un detector de infrarrojos IR5 (GPC-IR) y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. El "ángulo de 15 grados" del detector de dispersión de luz se usó para fines de cálculo. La recopilación de datos se realizó utilizando el software de la empresa PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de dispersión de luz "Mixed-A" de 20 μm (micrómetros) de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente 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 la muestra contenían cada uno "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero basado en etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue "200 microlitros" y el caudal fue "1 mililitros/minuto".

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de "distribución estrecha de peso molecular", con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 g/mol. Estos patrones se dispusieron en seis mezclas "cóctel", con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon a "0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente" para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol, y "0,050 gramos en 50 mililitros de disolvente" para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de estándares se realizaron primero, y en orden de disminución del "componente de peso molecular más alto", para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares del polietileno usando la Ecuación 12 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \text{ (Ecuación 12),}$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de aproximadamente 0,40 y B es igual a 1,0. El valor A se ajustó entre 0,385 y 0,425 (dependiendo de la eficiencia específica del conjunto de columnas), de modo que el peso molecular promedio en peso de polietileno lineal NBS 1475A (NIST) correspondía a 52.000 g/mol, calculado por la Ecuación 14, a continuación:

$$M_n(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}_i} / M_{PE_i})} \text{ (Ecuación 13)}$$

$$Mw(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}_i})} \quad (\text{Ecuación 14})$$

En las Ecuaciones 13 y 14, RV es el volumen de retención de la columna (espaciado linealmente), recogido a “1 punto por segundo”. El IR es la señal del detector IR sustraída de la línea de base, en voltios, del canal de medición del instrumento GPC, y el M_{PE} es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la Ecuación 12. El cálculo de los datos se realizó utilizando el software “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

Se realizó una calibración para las relaciones del detector IR5 usando al menos diez patrones de polímero basado en etileno (homopolímero de polietileno y copolímeros de etileno/octeno; distribución estrecha de peso molecular y distribución homogénea de comonómero) de frecuencia conocida de ramificación de cadena corta (SCB) (medida mediante el método de RMN de ¹³C, como se analizó anteriormente), que varía desde homopolímero (0 SCB/1000 C totales) hasta aproximadamente 50 SCB/1000 C totales, donde C totales = carbonos en la cadena principal + carbonos en ramas. Cada estándar tenía un peso molecular promedio en peso de 36.000 g/mol a 126.000 g/mol, según lo determinado por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Cada estándar tenía una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,0 a 2,5, según lo determinado por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Las propiedades del polímero para los estándares de SCB se muestran en la Tabla A.

Tabla A: Estándares de “SCB”

% en peso de comonómero	Relación de área de IR5	SCB/1000C totales	Mw	Mw/Mn
23,1	0,2411	28,9	37.300	2,22
14,0	0,2152	17,5	36.000	2,19
0,0	0,1809	0,0	38.400	2,20
35,9	0,2708	44,9	42.200	2,18
5,4	0,1959	6,8	37.400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36.800	2,20
39,2	0,2770	49,0	125.600	2,22
1,1	0,1810	1,4	107.000	2,09
14,3	0,2161	17,9	103.600	2,20
9,4	0,2031	11,8	103.200	2,26

La “relación de área de IR5 (o “IR5 área de canal de metilo / IR5 área de canal de medición”))” de “la respuesta de área restada de la línea base del sensor de canal de metilo de IR5” con respecto a “la respuesta de área restada de la línea base del sensor de canal de medición de IR5” (filtros convencionales y rueda de filtros tal como se suministra por PolymerChar: número de pieza IR5_FWM01 incluido como parte del instrumento de GPC-IR). Se construyó un ajuste lineal de la frecuencia de SCB versus la “relación de área de IR5” en la forma de la siguiente Ecuación 4B:

SCB/1000 C total= A₀ + [A₁ × (IR5 área del canal de metilo/IR5 área del canal de medición)] (Ec. 4B), donde A₀ es la intersección de “SCB/1000 C totales” a una “relación de área de IR5” de cero, y A₁ es la pendiente de la “SCB/1000 C totales” contra “relación de áreas de IR5”, y representa el aumento de “SCB/1000 C totales” en función de la “relación de área de IR5”.

Se estableció una serie de “alturas cromatográficas con sustracción de línea de base” para el cromatograma generado por el “sensor de canal de metilo de IR5” como una función del volumen de elución de columna, para generar un cromatograma con corrección de línea de base (canal de metilo). Se estableció una serie de “alturas cromatográficas lineales sustraídas de la línea base” para el cromatograma generado por el “canal de medición IR5” en función del volumen de elución de la columna, para generar un cromatograma corregido de la línea base (canal de medición).

La “relación de altura de IR5” del “cromatograma con corrección de línea de base (canal de metilo)” al “cromatograma con corrección de línea de base (canal de medición)” se calculó en cada índice de volumen de elución de columna (cada índice igualmente separado, que representaba 1 punto de datos por segundo a 1 ml/min de elución) a través de los límites de integración de muestras. La “relación de altura de IR5” se multiplicó por el coeficiente A₁, y el coeficiente A₀ se añadió a este resultado, para producir la frecuencia de SCB predicha de la muestra. El resultado se convirtió en un porcentaje en moles de comonómero, como sigue en la Ecuación 5B:

Porcentaje molar de comonomero = { SCBf/ [SCBf + ((1000 - SCBf * Longitud del comonomero) / 2)]} * 100 (Ec. 5B), donde "SCBf" es la "SCB por 1000 C totales" y la "longitud del comonomero" = 8 para octeno, 6 para hexeno, y así sucesivamente.

5 Cada índice de volumen de elución se convirtió en un valor de peso molecular (Mw_i) usando el método de Williams y Ward (descrito anteriormente; Ecuación 1). El "porcentaje en moles de comonomero (eje y)" se representó en función del Log(Mw_i), y la pendiente se calculó entre Mw_i de 15.000 y Mw_i de 150.000 g/mol (para este cálculo se omitieron las correcciones del grupo final en los extremos de la cadena). Se usó una regresión lineal EXCEL para calcular la pendiente entre, e inclusive, Mw_i de 15.000 a 150.000 g/mol. Esta pendiente se define como el índice de distribución de comonomero ponderado molecular (MWCDI).

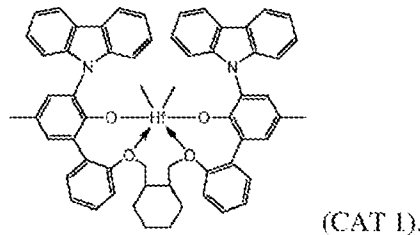
Los siguientes ejemplos ilustran características de la presente descripción pero no pretenden limitar el alcance de la descripción. Los siguientes experimentos analizaron el rendimiento de las realizaciones de las formulaciones de polietileno descritas en la presente memoria.

15 Ejemplo 1: Preparación de la composición de polietileno 1

La composición de polietileno 1 se analiza a continuación en relación con los Ejemplos 3-5. La composición de polietileno 1 contiene un copolímero de etileno-octeno. Esta composición se preparó usando el sistema catalítico descrito posteriormente en las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 1.

La composición de polietileno 1 se preparó mediante polimerización en solución en un sistema de reactor de bucle de serie dual según la patente US-5.977.251, como se describe a continuación, en presencia de un primer sistema catalítico en el primer reactor y un segundo sistema catalítico en el segundo reactor.

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



40 Las relaciones molares del metal de CAT 1, añadido al reactor de polimerización, in situ, a las de Cocat1 (metil aluminoxano modificado), o Cocat2 (bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-)amina), se muestran en la Tabla 1.

45 El segundo sistema catalizador comprendía un catalizador de tipo Ziegler-Natta (CAT 2). La premezcla de catalizador de tipo Ziegler-Natta heterogéneo se preparó sustancialmente según la patente US-4.612.300, al agregar secuencialmente a un volumen de ISOPAR E, una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR E, una solución de EtAlCl₂ en heptano y una solución de Ti(O-iPr)₄ en heptano, para proporcionar una composición que contiene una concentración de magnesio de 0,20M y una relación de Mg/Al/Ti de 40/12,5/3. Una alícuota de esta composición se diluyó adicionalmente con ISOPAR-E, para producir una concentración final de 500 ppm de Ti en la suspensión. Durante la alimentación, y antes de la entrada en el reactor de polimerización, la premezcla de catalizador se puso en contacto con una solución diluida de Et₃Al, en la relación molar Al a Ti especificada en la Tabla 1 para producir el catalizador activo.

55 Las condiciones de polimerización para la Composición de polietileno 1 se indican en la Tabla 1. Como se ve en la Tabla 1, Cocat. 1 (metil aluminoxano modificado (MMAO)); y Cocat. 2 (bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina) se usaron cada uno como cocatalizador para CAT 1. La Composición de polietileno 1 se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

Tabla 1. Condiciones de polimerización de la composición de polietileno 1.

	Unidades	Composición de polietileno 1
Configuración del reactor		Serie doble
Comonomero		1- octeno
<i>ALIMENTACIONES DEL REACTOR</i>		

ES 2 985 407 T3

	Unidades	Composición de polietileno 1
5	Flujo total de disolvente del primer reactor	kg/h (lb/h) 369 (814)
	Flujo total de etileno del primer reactor	kg/h (lb/h) 79 (175)
	Flujo total de comonomero del primer reactor	kg/h (lb/h) 28 (62)
10	Flujo de alimentación de hidrógeno del primer reactor	SCCM 1486 (3276)
	Flujo total de disolvente del segundo reactor	kg/h (lb/h) 181 (400)
	Flujo total de etileno del segundo reactor	kg/h (lb/h) 82 (180)
15	Flujo total de comonomero del segundo reactor	kg/h (lb/h) 4,99 (11)
	Flujo de alimentación de hidrógeno del segundo reactor	SCCM 1782
	<i>REACCIÓN</i>	
20	Temperatura de control del primer reactor	°C 160
	Conversión de etileno del primer reactor	% 90,9
	Viscosidad del primer reactor	cP 4361
25	Temperatura de control del segundo reactor	°C 195
	Conversión de etileno del segundo reactor	% 86,4
	Viscosidad del segundo reactor	cP 1548
30	<i>CATALIZADOR</i>	
	Catalizador del primer reactor	Tipo CAT 1
35	Eficiencia de catalizador del primer reactor	g de polímero por g de metal del catalizador 907560
	Relación molar del cocatalizador (Cocat. 2) del primer reactor al metal del catalizador	Relación 1,2
40	Relación molar del cocatalizador (Cocat. 1) del primer reactor al metal del catalizador	Relación 50,0
	Eficiencia del catalizador del segundo reactor	g de polímero por g de metal del catalizador 458017
45	Relación molar de Al a Ti del segundo reactor	Relación 4,0
	*disolvente = ISOPAR E	

50 Ejemplo 2: Composición comparativa A

La composición comparativa A fue DOWLEX™ 2045, un polietileno de baja densidad lineal comercializado por The Dow Chemical Company.

55 Ejemplo 3: Comparación de la composición de polietileno 1 y la composición comparativa A

Las propiedades de la composición de polietileno 1 y la composición comparativa A se midieron según los métodos de prueba descritos en la presente memoria y se indican en la Tabla 2.

60 Tabla 2. Propiedades de la muestra comparativa A y la muestra 1.

	Unidad	Composición comparativa A	Composición de polietileno 1
65	Densidad	g/cc 0,9198	0,9185
	I ₂	g/10 min 1,12	0,84

	Unidad	Composición comparativa A	Composición de polietileno 1	
5	I_1/I_2	8,6	8,1	
	$7-1,2 \times \log(I_2)$	6,9	7,1	
	Mn (GPC convencional)	g/mol	9.466	33.304
	Mw (GPC convencional)	127.841	116.005	
10	Mz (GPC convencional)	525.636	268.386	
	Mw/Mn (GPC convencional)	13,51	3,48	
	Mz/Mw (GPC convencional)	4,11	2,31	
15	Eta* (0,1 rad/s)	Pa·s	8.368	10.755
	Eta* (1 rad/s)	Pa·s	6.735	7.842
	Eta* (10 rad/s)	Pa·s	4.104	4.508
20	Eta* (100 rad/s)	Pa·s	1.664	1.723
	Eta* 0,1/Eta* 100	5	6,24	
	Eta cero	Pa·s	9.631	13.821
25	MWCDI	-1,01	2,59	
	ZSVR	1,4	1,97	
	Primera área de fracción de PE (45 °C -87 °C)	39,50%	60,58%	
30	Segunda área de fracción de PE (95 °C-120 °C)	14,73%	17,33%	
	Relación de la primera área de fracción de PE a la segunda área de fracción de PE	2,68	3,50	

35 Ejemplo 4: Preparación de tubo de muestra comparativo A y de tubos de muestra 1-3

En el Ejemplo 4, se produjeron cuatro muestras de tubos de irrigación a partir de las formulaciones de polietileno de la Tabla 3 usando los siguientes parámetros de extrusión: Las muestras de tubos de irrigación se hicieron usando un extrusor de perfiles con una boquilla de forma redonda, un sistema de vacío posterior (para controlar el diámetro de tubo) y un baño de refrigeración con agua. La velocidad de extrusión fue de 170 metros/min; el perfil de temperatura de extrusión fue de 220 °C/220 °C/230 °C/240 °C/250 °C; la presión de fusión fue de 19,3 MPa (193 bar) y la temperatura de fusión fue de 260 °C.

45 Tabla 3. Formulaciones de tubo de muestra comparativo A, tubo de muestra 1, tubo de muestra 2 y tubo de muestra 3.

	Tubo de muestra comparativo A	Tubo de muestra 1	Tubo de muestra 2	Tubo de muestra 3	
50	Espesor de la tubería (mm) ((mil))	0,46 (18)	0,46 (18)	0,43 (17)	0,41 (16)
	MDPE NG 7525 (% en peso)	60	60	60	60
	Composición de polietileno 1 (% en peso)	0	36	36	36
55	DOWLEX™ 2045 (% en peso)	36	0	0	0
	Negro de carbón MB (% en peso)	4	4	4	4

60 Ejemplo 5: Comparación de tubo de muestra comparativo A y tubos de muestra 1-3

Las propiedades del tubo de muestra comparativo A y de los tubos de muestra 1-3 se midieron según los métodos de ensayo descritos en la presente memoria y se indican en la Tabla 4.

65

ES 2 985 407 T3

Tabla 4. Propiedades de tubo de muestra comparativo A, tubo de muestra 1, tubo de muestra 2 y tubo de muestra 3.

	Tubo de muestra comparativo A	Tubo de muestra 1	Tubo de muestra 2	Tubo de muestra 3
5 Módulo secante al 2 % (MPa)	162,1	150,2	157,4	169,2
Fuerza de tensión de rotura (MPa)	11,04	10,83	12,16	12,42
Fuerza de tensión de cedencia (MPa)	6,8	6,8	7,9	7,5
10 Resistencia al rompimiento (MPa) ((bar))	0,65 (6,5)	0,75 (7,5)	0,69 (6,9)	0,69 (6,9)

15 Como se muestra en la Tabla 4, el tubo de muestra 1 presentó una mayor resistencia al rompimiento en comparación con el tubo de muestra comparativo A con el mismo espesor (0,46 mm (18 mil)). Además, la formulación de polietileno 1 en el tubo de muestra 2 y 3 permitió que los tubos con un espesor reducido (0,43 mm y 0,41 mm (17 y 16 mil), los tubos de muestra 2 y 3, respectivamente) proporcionaran una resistencia al rompimiento superior que el tubo de muestra comparativo A. Por lo tanto, las realizaciones de la presente descripción pueden proporcionar una formulación de polietileno (tal como la formulación de polietileno 1) que, cuando se utiliza en tubos de irrigación, proporciona un equilibrio de propiedades de rigidez y resistencia al rompimiento comparables o mejoradas, permitiendo al mismo tiempo reducir los costos de material.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de polietileno que comprende:
- 5 del 45 por ciento en peso (% en peso) al 90 % en peso de un polietileno de densidad media (MDPE) que tiene una densidad de 0,930 gramos por centímetro cúbico (g/cc) a 0,950 g/cc y un índice de fusión (I_2) de 0,05 gramos por diez minutos (g/10 min) a 0,5 g/10 min;
- 10 del 10 % en peso al 50 % en peso de una composición de polietileno que tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,936 g/cc y un índice de fusión (I_2) de 0,25 g/10 min a 2,0 g/10 min; y del 0,5 % en peso al 5 % de una composición de mezcla maestra;
- en donde la composición de polietileno comprende:
- 15 una primera área de fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 45 °C a 87 °C de un perfil de elución mediante un método de análisis de distribución de composición de comonomero mejorada (iCCD), en donde la primera área de fracción de polietileno comprende al menos el 50 % del área total del perfil de elución;
- 20 una segunda área de fracción de polietileno en un intervalo de temperatura de 95 °C a 120 °C de un perfil de elución mediante el método de análisis de distribución de composición de comonomero mejorada (iCCD), en donde la segunda área de fracción de polietileno comprende menos o igual al 23 % del área total del perfil de elución; y
- en donde una relación de la primera área de fracción de polietileno a la segunda área de fracción de polietileno es de 2,9 a 12,5.
- 25 2. La formulación de la reivindicación 1, en donde la composición de mezcla maestra es una composición de mezcla maestra de negro de carbón.
- 30 3. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 5,0.
4. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene un M_z/M_w de 1,5 a 3,5.
- 35 5. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene una M_z de 200.000 g/mol a 400.000 g/mol.
6. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene un I_{10}/I_2 de 5,5 a 8,5.
- 40 7. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera área de fracción de polietileno es del 50 % al 80 % del área total del perfil de elución de la composición de polietileno.
8. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la segunda área de fracción de polietileno es del 6 % al 23 % del área total del perfil de elución de la composición de polietileno.
- 45 9. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una relación de la primera área de fracción de polietileno a la segunda área de fracción de polietileno es de 3,0 a 6,0.
- 50 10. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene un MWCDI de 1,0 a 10,0.
11. Un artículo que comprende la formulación de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 55 12. El artículo de la reivindicación 11, en donde el artículo es una cinta de goteo.
13. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en donde la cinta de goteo tiene un espesor de 0,41 mm (16 mil) a 0,46 mm (18 mil) y una resistencia al rompimiento superior a 0,65 MPa (6,5 bar) cuando se mide según NBR ISO 9261.
- 60 14. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde la cinta de goteo tiene un espesor de 0,41 mm (16 mil) a 0,46 mm (18 mil) y un módulo secante al 2 % en la dirección de la máquina superior a 150 MPa cuando se mide según ASTM D882.
- 65

ES 2 985 407 T3

15. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en donde la cinta de goteo tiene un espesor de 0,41 mm (16 mil) a 0,46 mm (18 mil) y una fuerza de tensión de cedencia de al menos 6,5 MPa cuando se mide según ASTM D882.

5

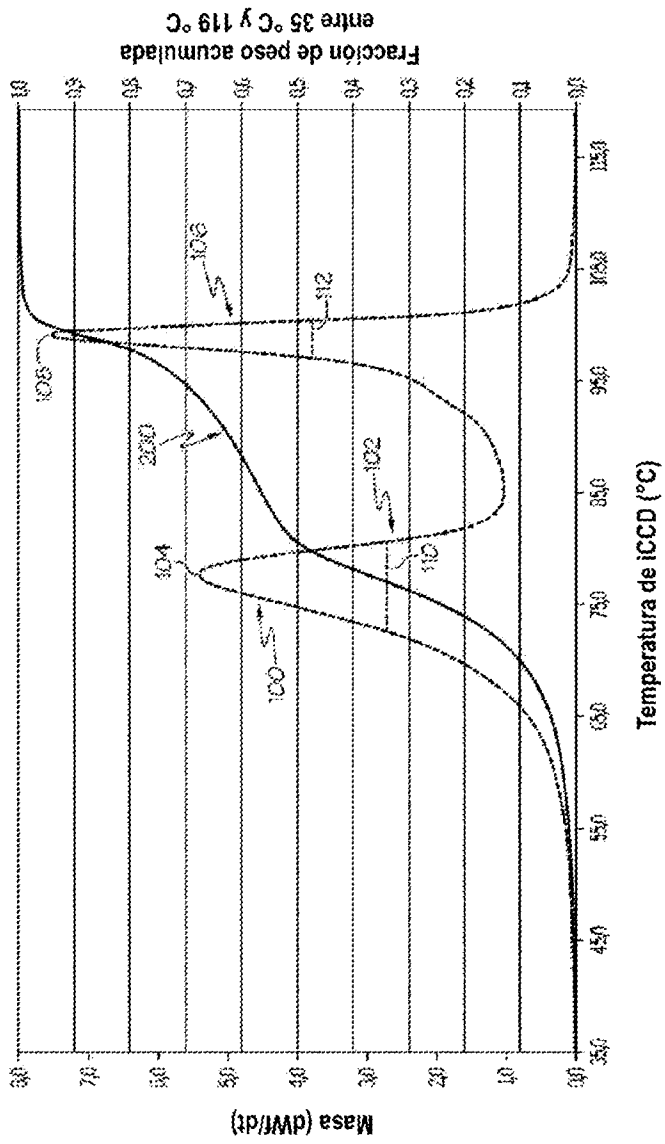


Figura 1

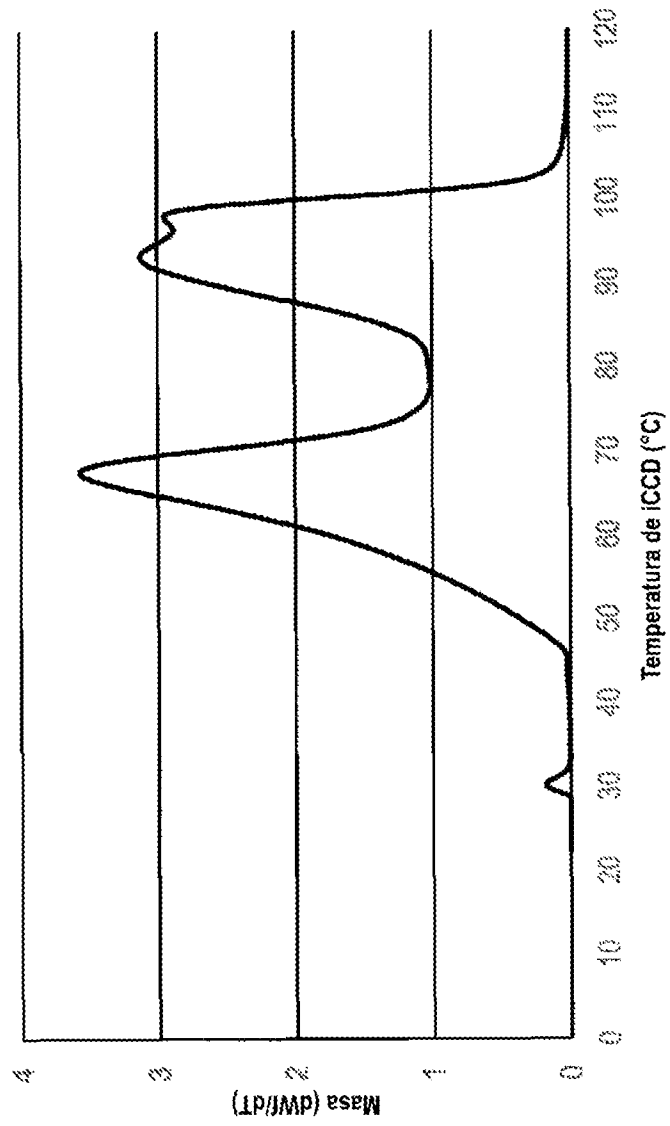


Figura 2