



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 346**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05742224 .8**
96 Fecha de presentación : **29.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1749060**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **Resinas HDPE para uso de presión y aplicaciones relacionadas.**

30 Prioridad: **30.04.2004 US 835755**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

73 Titular/es:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY L.P.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es: **Yang, Qing y**
Krishnaswamy, Rajendra K

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 356 346 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resinas HDPE para uso de presión y aplicaciones relacionadas.

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de la US Patent Application Serial No. 10/835,755 intitulado "Resinas HDPE para uso en tubos de presión y aplicaciones relacionadas".

10 Campo técnico de la invención

15 Esta invención se refiere al campo de composiciones de poliolefina, métodos para la producción de composiciones de poliolefina, artículos de fabricación usando composiciones de poliolefina, y procesos para la producción de artículos de fabricación usando composiciones de poliolefina.

Antecedentes de la invención

20 El polietileno (PE) se consume en los EEUU a razón de más de diez millones de toneladas métricas cada año. La naturaleza semicristalina del polietileno hace que sea un material de elección para muchas aplicaciones de productos básicos y especiales. La cristalinidad ofrece muchas características deseables para PE tales como rigidez, resistencia, barrera para el transporte de gas, resistencia química, y estabilidad dimensional. La fase no cristalina puede impartir atributos tales como dureza y resistencia para ralentizar el crecimiento de la grieta.

25 En la actualidad, una gran variedad de resinas de PE pueden ser utilizadas para producir tubería de alta rigidez usada en agua, gas, y otras aplicaciones de transporte de fluidos. El tubo de polietileno clasificado como PE-100, MRS 10, o ASTM D3350 clasificación típica 345566C es especialmente deseable para uso bajo condiciones que requieren de calificaciones más altas de presión. Para obtener una clasificación PE-100, el tubo PE-100 está obligado a cumplir con ciertas normas que especifican rigidez, resistencia al crecimiento lento de grietas, resistencia al ataque químico, y tenacidad a baja temperatura (expresada como rápida propagación de grieta). Además, el tubo debe cumplir con un estándar de deformación que se determina bajo presión a elevadas temperaturas. La resina que puede ser empleada para producir tubo PE-100 de diámetros pequeños (1 pulgada a 12 pulgadas de diámetro) y de gran diámetro (superior a 12 pulgadas de diámetro) se describe en la Patente U.S. 5,867,278 publicada el 23 de octubre de 2003.

30 También es deseable que el tubo PE-100 muestre tenacidad. Esta característica puede ser importante en muchas aplicaciones de tubo de polietileno, tales como, cuando el tubo es enterrado, o cuando el tubo es usado para transportar fangos gruesos o abrasivos. En consecuencia, hay una necesidad de una resina y un tubo PE-100 hecho de la misma que tengan propiedades físicas y propiedades de resistencia al impacto mejoradas.

Descripción de la invención

45 Esta invención se refiere a composiciones de poliolefina, métodos para la producción de composiciones de poliolefina, artículos de fabricación usando composiciones de poliolefina, y procesos para la producción de tubos y otros artículos de fabricación usando composiciones de poliolefina. Más concretamente, esta invención se refiere a la producción de tubo de polietileno de clasificación PE-100 y la resina usada para hacer tal tubo que tenga tenacidad mejorada.

50 En el marco del examen de la mezcla de polímeros, se desarrolló una composición de polímero de alto rendimiento que proporciona una combinación útil de propiedades tales como polidispersidad, distribución de ramificaciones de cadena corta, ramificaciones de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, como se indicó por medidas tales como la tenacidad de impacto Charpy y a valores de resistencia al crecimiento lento de grietas de PENT de alta resistencia. Por ejemplo, las resinas de la presente invención exhiben características y propiedades de procesamiento que son adecuadas para, entre otros usos, aplicaciones de tubería de presión.

55 En un aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de dos polietilenos diferentes de modo que la mezcla cumpla algunos criterios para calificar como resinas HDPE PE-100. Los polietilenos componentes de esta invención pueden ser normalmente producidos usando catalizadores del tipo Ziegler-Natta o del tipo metaloceno usando bien un planteamiento de reactor paralelo o serie. La composición de polímero que comprende una mezcla de polímeros puede ser preparada con cualquier método conocido en la materia, incluyendo, pero no limitado a, mezclar dos diferentes polímeros de etileno, o hacer los polímeros catalíticamente usando un enfoque de reactor ya sea de paralelo o de Serie. Normalmente, el enfoque comercial actual para producir resinas PE-100 incluye la mezcla de dos polietilenos de amplia distribución de peso molecular (MWD) caracterizados por diferentes pesos de moléculas y contenidos de ramificaciones de cadena corta (SCB).

ES 2 356 346 T3

La invención provee una composición que comprende:

- a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura de base de 4 a 8; y
- b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

En un aspecto, el homopolímero de etileno del componente de bajo peso molecular o copolímero de los componentes de alto peso molecular se caracterizan por bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente importantes. Normalmente, la composición puede comprender de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular. Además, el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular puede ser también caracterizado por un peso molecular M_w que va desde 250 a 1,000 kg/mol. En otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base puede ser de 5 a 7.

Todavía otro aspecto de esta invención es una composición de polímero donde la energía de impacto Charpy a temperatura ambiente con entalla estrecha y PENT de alta resistencia (PENT estándar usando una carga inicial 3,8 MPa) para las composiciones de la mezcla de polímero indican un rendimiento excepcional. En este aspecto, por ejemplo, la composición puede ser caracterizada por una tenacidad al impacto Charpy a temperatura ambiente mayor que 1.5 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc. En otro aspecto, la composición puede ser caracterizada por una tenacidad al impacto Charpy a temperatura ambiente mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc. La composición de la mezcla de polímeros de esta invención puede también ser caracterizada por un valor de resistencia al crecimiento lento de grieta PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 1000 horas, mayor que o igual a 3000 horas, mayor que o igual a 5000 horas, o mayor que o igual a 6000 horas.

En otro aspecto todavía, esta invención provee un artículo que comprende una composición, donde la composición comprende:

- a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante en toda la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
- b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol. En este aspecto, el artículo puede ser un tubo, un contenedor, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de combustible, una geomembrana, un revestimiento, o similares. Además, el artículo comprende un tubo PE-100.

Esta invención además provee un método para hacer un tubo PE-100 que comprende la extrusión de la composición de polímero descrito aquí en un estado fundido a través de una boquilla para formar el tubo PE-100 y enfriar la tubería.

En adición, esta invención provee un método de fabricación de la composición que comprende la combinación de:

- a) desde 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante en la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
- b) de 55 a 25 partes por componente de bajo peso de peso molecular comprendiendo un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

Además, la presente invención provee un proceso para hacer una película de polímero que comprende la extrusión de una composición de polímero fluido, donde la composición es como se describe en este documento.

Estas y otras características, aspectos, realizaciones, y ventajas de la presente invención se harán evidentes después de la revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

Breve descripción de las figuras

Lo siguiente es una breve descripción de las figuras.

Fig. 1 es un gráfico que ilustra la distribución sustancialmente constante de ramificaciones de cadena corta en la distribución de peso molecular del componente de resina de alto peso molecular CP-1. Esta resina es usada como el componente de alto peso molecular de las resinas inventivas de serie-2.

ES 2 356 346 T3

Fig. 2 es un gráfico comparativo que ilustra la ubicación de pico (t_{pico}) de las temperaturas máximas de cristalización isotérmica con respecto a la temperatura de cristalización para las mezclas de polímeros inventiva y comparativa.

Fig. 3 es un gráfico del punto de fusión máximo (T_m) representado como una función de la temperatura de cristalización para las mezclas de polímeros inventiva y comparativa.

Fig. 4 provee un gráfico comparativo de la tensión de rotura y deformación para las mezclas de polímeros inventiva y comparativa, con respecto a la composición.

Fig. 5 es un diagrama de las curvas brutas de tracción para las mezclas de polímeros inventiva y comparativa de esta invención, indicadas como carga *versus* extensión.

Descripción detallada de la invención

La presente invención provee composiciones de resinas de polietileno, métodos para hacer y usar composiciones de polietileno, artículos de fabricación usando composiciones de polietileno, y procesos para la producción de artículos de fabricación usando composiciones de polietileno. Así, esta invención provee composiciones de polímero caracterizados por una útil combinación de propiedades tales como polidispersidad, distribución de ramificaciones de cadena corta, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, que emplean materiales de alto rendimiento. Características de alto rendimiento pueden ser demostradas por las propiedades mejoradas de tenacidad y resistencia a propagación lenta de grietas de estas resinas, la cual ilustra su utilidad en aplicaciones de tubería de presión.

En un aspecto, la presente invención provee resinas bimodales que comprenden un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Normalmente, el componente de alto peso molecular puede estar caracterizado por: 1) una distribución de peso molecular relativamente estrecha; 2) una distribución de ramificaciones de cadena corta que es sustancialmente constante sobre la distribución del peso molecular y 3) la ausencia de cantidades importantes de ramificaciones largas reológicamente significativas. Normalmente, el componente de bajo peso molecular comprende niveles bajos de ramificaciones largas reológicamente significativas. Las resinas de esta invención son normalmente caracterizadas por propiedades mejoradas de tenacidad y resistencia al crecimiento lento de grietas, como se mide por la tenacidad de impacto Charpy y PENT de alta resistencia.

Las resinas bimodales de la presente invención pueden ser producidas por una variedad de procesos, incluyendo, pero no limitado a, el mezclado de la mezcla física de polímeros, procesos de polimerización usando reactores de multi zonas o de serie, procesos de polimerización usando catalizadores de componentes múltiples, y similares. En consecuencia, las composiciones de la presente invención no están restringidas de acuerdo con ningún método de preparación de la composición.

Componentes de la Composición de Polímero

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

Las características del peso molecular de algunos componentes de mezcla representativos usados aquí son proporcionadas en la Tabla 2. Su contenido SCB estimado (de 1-hexeno co-monómero) usando NMR es también listado en la misma tabla. Las resinas HP-1 y HP-2 son MWD estrechas, homopolímeros de alto peso molecular, con el peso molecular de HP-2 siendo considerablemente mayor que el de HP-1. La resina CP-1 es un MWD estrecho, copolímero de alto peso molecular con 5.6 SCB/por cada 1000 carbonos de estructura base. El peso molecular y MWD de CP-1 y HP-1 son similares, sin embargo se diferencian en su contenido de SCB. Las resinas LCP-1 y 516-2 son componentes de mezcla de bajo peso molecular, con LCP-1 siendo un copolímero. El contenido promedio de SCB en CP-1 y LCP-1 fueron verificados para ser sustancialmente constante a través de todo si MWD usando una recientemente desarrollada técnica SEC-FTIR secuencial (ver: P. J. DesLauriers, D. C. Rohlffing y E.T. Hsieh, *polímero*, 43, 159 (2002)). Así, el contenido promedio de SCB en CP-1 y LCP-1 es aproximadamente constante a través de su MWD.

Componente de Alto Peso Molecular. En un aspecto, esta invención puede proveer una composición que comprende:

- a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n (índice de polidispersidad o PDI) menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de estructura de base de 4 a 8; y
- b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

Así, en este aspecto, el componente de alto peso molecular puede ser normalmente caracterizado por: 1) una distribución de peso molecular relativamente estrecha; 2) una distribución de ramificaciones de cadena corta que es sustan-

ES 2 356 346 T3

cialmente constante sobre la distribución del peso molecular; 3) la ausencia de ramificaciones largas reológicamente significativas. La Tabla 2 proporciona datos de caracterización para algunos componentes de polímeros individuales de alto peso molecular usados para preparar mezclas de polímeros inventivas y comparativas de la presente invención. Los componentes de alto peso molecular listados en la Tabla 2 son CP-1, HP-1, HP-2, y 516-1.

5 En otro aspecto, los polímeros de alto peso molecular de esta invención son caracterizados por tener bajo niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de viscosidad cortante cero (η_0 , en Pa-seg) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es normalmente menor o igual a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Este radio de η_0 a M_w puede también ser menor que 1,000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que 700 Pa-seg/kg/mol.

10 Todavía en otro aspecto de esta invención, los polímeros de alto peso molecular de esta invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de viscosidad de la fuerza cortante cero (η_0 en Pa-seg) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Este radio de η_0 a M_w puede también ser de 200 a 1,000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

15 En otro aspecto, una característica de los polímeros inventivos proporcionados en los Ejemplos y las Tablas es que, entre otras cosas, el componente de alto peso molecular es normalmente preparado usando un catalizador de metaloceno y su distribución de ramificaciones de cadena corta es sustancialmente constante a través de su MWD. En comparación, el componente de alto peso molecular de la resina H516B (516-1) es preparado usando un catalizador Ziegler-Natta clásico y su distribución de SCB es heterogénea a través de su MWD.

20 La distribución del peso molecular relativamente estrecha del componente de alto peso molecular puede ser visto en su índice de baja polidispersidad. Así, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5. Todavía en otro aspecto, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.3, o menor que o igual a 3.1. En comparación, el índice de polidispersidad de 516-1 se mide a 4.5.

25 Esta invención también proporciona un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por, en un aspecto, un M_z/M_w menor que o igual a 3. En otro aspecto, el copolímero de etileno puede ser caracterizado por un M_z/M_w menor que o igual a 2.7, o un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.

30 La distribución de ramificaciones de cadena corta que es sustancialmente constante sobre la distribución del peso molecular, normalmente, por ejemplo, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1,000 kg/mol, determinado experimentalmente, es visto en la Fig. 1 para el componente de alto peso molecular CP-1. Fig. 1 indica que los polímeros del componente de alto peso molecular de esta invención tienen una superficie plana o un perfil de ramificaciones de cadena corta sustancialmente plana a través de su distribución de peso molecular. Esta característica indica que la ramificación de cadena corta de los polímeros de la presente invención permanece sustancialmente constante a través del rango relativamente estrecha de los pesos moleculares. En un aspecto, el término sustancialmente constante es normalmente usado en este documento para indicar que el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base (1000C) puede variar sobre un rango total de menos que o igual a 1 SCB/1000C en el perfil de peso molecular. Es decir, la variación en el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base normalmente puede variar mas o menos 0.5 SCB/1000C del contenido SCB promedio a través de su perfil de peso molecular, por un rango total de menos que o igual a 1 SCB/1000C a través del perfil de peso molecular del polímero. Para los componentes de alto peso molecular de la presente invención, la variación en el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base puede también variar mas o menos 0.4 SCB/1000C del contenido SCB promedio a través de su perfil de peso molecular, para un rango total de menos que o igual a 0.8 SCB/1000C. Aun en otro aspecto, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) de 4 a 8 ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base. Así, el número de SCB/1000C es una medida o parámetro diferente que la naturaleza sustancialmente constante del número de SCB/1000C. En este aspecto, la SCB puede también ser de 4.5 a 7.5 SCB/1000C, de 5 a 7 SCB/1000C, o 6 SCB/1000C.

35 El termino componente de alto peso molecular es normalmente usado en este documento para referirse a un polímero caracterizado por un M_w de 250 kg/mol a 1000 kg/mol. En otro aspecto, el componente de alto peso molecular puede ser caracterizado por un M_w de 275 kg/mol a 800 kg/mol. o de 300 kg/mol a 600 kg/mol.

40 En otro aspecto, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5 y un numero de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8 a través de MWD, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1,000 kg/mol. El copolímero de etileno puede también ser caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5 y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 5 a 7 a través de MWD, normalmente, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1,000 kg/mol.

45 La composición de la presente invención puede comprender de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular, para proporcionar las propiedades de

ES 2 356 346 T3

resina deseada. Además, la composición de la presente invención puede también comprender de 50 a 60 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes en peso de componente de bajo peso molecular.

5 En otro aspecto de esta invención, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno y otro α -olefinas (mono-1-olefinas), en la cual el copolímero puede tener entre 0.001 y 30 de porcentaje de peso y donde el mono-1-olefinas puede tener de 3 a 12 átomos de carbono.

10 *Componentes de Bajo Peso Molecular.* En un aspecto, y en adición al componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno descrito aquí, la presente invención puede normalmente comprender un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno, donde el homopolímero puede ser caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol. Además, el componente de bajo peso molecular homopolímero de etileno puede ser caracterizado por un M_w de 25 a 60 kg/mol, o un M_w de 30 a 50 kg/mol. La Tabla 2 proporciona datos de caracterización para algunos polímeros representativos de alto peso molecular y de bajo molecular individuales usados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención. Componentes de bajo peso molecular listados en la Tabla 2 son LCP-1 y 516-2.

20 En otro aspecto, los polímeros de bajo peso molecular de esta invención están caracterizados por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de la viscosidad cortante cero (η_0 en Pa-seg) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es normalmente menos que o igual a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Este ratio de η_0 a M_w puede también ser menor que 1,000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que o igual a 700 Pa-seg/kg/mol.

25 Todavía en otro aspecto de la invención, los polímeros de bajo peso molecular de esta invención están caracterizados por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, como la proporción de viscosidad cortante cero (η_0 en Pa-seg) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-seg/kg/mol. La proporción de η_0 a M_w puede también ser de 200 a 1,000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

30 *Preparación de los Componentes de Mezcla de Polímeros*

La presente invención proporciona una composición que comprende un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno y un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno. Los componentes de mezcla de polímeros se pueden obtener de forma comercial o pueden ser preparados según cualquiera de los métodos conocidos por alguien con conocimientos básicos en la materia. Un método para obtener los componentes individuales de la composición catalizadora es por métodos catalíticos empleando sistemas de catalizadores basados en metaloceno. Ejemplos de alguno de estos métodos son proporcionados aquí. Sin embargo, la composición descrita aquí es independiente de cómo los componentes individuales son preparados u obtenidos. Además, la composición descrita aquí es independiente de cualquier método de fabricación de los componentes de mezcla de polímeros, o cualquier método de fabricación de la mezcla de polímero en sí.

40 *Comonómeros para el Componente de Alto Peso Molecular.* En un aspecto, el componente de alto peso molecular de la composición de polímero de esta invención normalmente comprende un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y tiene al menos un enlace doble olefínico. Así, el copolímero de alto peso molecular de etileno normalmente comprende un mayor cantidad de etileno (>50 mole por ciento) y una menor cantidad de comonómeros (<50 mole por ciento), aunque esto no es un requisito. En otro aspecto, los comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

50 En un aspecto, olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminal (α), interiores, lineales, blanqueadas, sustitutas, no sustitutas, funcionalizadas, y no funcionalizadas pueden ser empleados como comonómeros en esta invención. Por ejemplo, olefinas típicas que pueden ser copolimerizadas con etileno para formar el componente de alto peso molecular de esta invención incluidos, pero no limitados a, propileno, 1-butano, 2-butano, 3-metil-1-butano, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octones normal, los cuatro nonenes normal, los cinco decenes normal, y mezclas de dos o mas de las mismas. Olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero no limitado a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, pueden también ser copolimerizados con etileno como se describe aquí.

60 En un aspecto, la cantidad de comonómeros introducidos en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de 0.001 a 30 por ciento de peso comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero puede también ser de 0.01 a 20 por ciento de peso comonómero o de 0.1 a 10 por ciento de peso comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, y en otro aspecto, una cantidad suficiente de comonómeros para dar las concentraciones de comonómeros descritas anteriormente por peso en el copolímero en si puede ser usada.

65 En un aspecto, el componente de bajo peso molecular de la composición de polímero de esta invención, similar al componente de alto peso molecular, puede también comprender un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y y teniendo al menos un enlace doble olefínico. En este caso, el

ES 2 356 346 T3

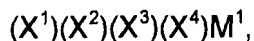
copolímero de bajo peso molecular de etileno normalmente también comprende una cantidad mayor de etileno (>50 mole por ciento) y una cantidad menor de comonomero (<50 mole por ciento), aunque esto no es un requisito. En otro aspecto, los comonomeros que pueden ser copolimerizados con etileno pueden tener de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

Preparación Catalítica de los Componentes de Poliolfina. La composición de polímero de esta invención que comprende una mezcla de polímero puede ser preparada por cualquier método conocido en la materia, incluyendo, pero no limitado a, la mezcla de dos polímeros de etileno diferentes haciendo al polímero catalíticamente en un solo reactor con un catalizador dual, o haciendo los polímeros catalíticamente usando reactores duales operados ya sea en un reactor de aproximación paralelo o de serie. Normalmente, la aproximación comercial actual para producir resinas PE-100 incluye la mezcla de dos grandes polietilenos de distribución de peso molecular (MWD) caracterizados por diferentes contenidos de pesos moleculares y ramificación de cadena corta (SCB). En un aspecto, el copolímero etileno de alto peso molecular y el homopolímero etileno de bajo peso molecular pueden obtenerse de fuentes comerciales, o pueden prepararse según los métodos conocidos por alguien con conocimientos básicos en la materia.

En otro aspecto, los métodos por los cuales los polímeros de esta invención pueden ser preparados incluyen, pero no están limitados a, la reacción de los monómeros de olefinas con un catalizador que comprende el contacto del producto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organometálico de aluminio, y al menos un óxido sólido tratada químicamente.

En un aspecto, una composición típica de catalizador que puede ser usada para preparar las resinas de esta invención incluye al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto organometálico de aluminio, y al menos un óxido sólido tratado químicamente, donde:

a) el metaloceno tiene la formula:



donde

M¹ es seleccionado de titanio, circonio, o hafnio;

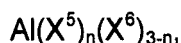
(X¹) y (X²) son independientemente seleccionados de un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluórenlo, o un análogo de sustitución de los mismos;

(X¹) y (X²) están opcionalmente conectados por un grupo de transición sustituido o no sustituido que comprenden:

- i) un átomo seleccionado de carbono, silicio, germanio, o estaño, enlazados a ambos (X¹) y (X²); o
- ii) dos o mas átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo del cual esta enlazado a (X¹) y el otro extremo del cual esta enlazado a (X²); y

(X³), (X⁴), cualquier sustituyente en (X¹), cualquier sustituyente en (X²), y cualquier sustituyente en el sustituto opcional de grupo de transición son independientemente seleccionados de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo de oxígeno, un grupo azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un grupo de arsénico, un grupo de carbono, un grupo de silicio, un grupo de germanio, un grupo de estaño, un grupo de plomo, un grupo de boro, un grupo de aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o una sustitución de derivados de los mismos, cualquier de los cuales que tenga de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el compuesto de órgano aluminio tiene la formula:



donde (X⁵) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) es seleccionado de alcóxido o ariloxido, cualquiera de las cuales que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hídrido; y n es un numero de 1 a 3, inclusive; y

c) el soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de retirada de electrones;

donde el óxido sólido es seleccionado de sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolivólframos, titanio, circonio, magnesio, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o mixturas de los mismos; y

ES 2 356 346 T3

el anión de retirada de electrones es seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de las mismas.

5 Ejemplos del soporte activador sólido incluyen, pero no están limitados a, alúmina clorada, alúmina fluorizada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorizada, una arcilla soportada, o una combinación de las mismas.

10 En otro aspecto de la invención, el compuesto organoaluminio comprende un compuesto de la fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, donde $(X^5)_n$ es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es seleccionado de alcóxido o arilóxido, cualquiera de las cuales que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, y n es un número de 1 a 3, inclusivo. En otro aspecto, el compuesto organoaluminio puede ser seleccionado de trimetilaluminio, trietilaluminio, tripopilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, híbrido disobutilaluminio, triisobutilaluminio, o cloruro dietilaluminio. Ejemplos del compuesto organoaluminio incluyen, pero no están limitados a, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio (TIBAL).

15 Ejemplos de sistemas catalizadores que pueden ser usados para preparar el componente de alto peso molecular de esta invención incluyen, pero no están limitados a; $(\eta^5\text{-indenilo})_2\text{HfCl}_2$, sílice-alúmina fluorizada, y triisobutilaluminio.

20 Numerosos procesos para preparar y usar un catalizador basado en metaloceno que pueden ser empleados en esta invención han sido reportados. Por ejemplo, la Patente U.S. No. 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,478, 5,705,579, 6,187,880 y 6,509,427 describen tales métodos. Otros procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden ser empleados en esta invención han sido reportados en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. La Sociedad Química del Japón, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112. Los siguientes tratamientos también describen los siguientes métodos: Wailes, P. C.; Courts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986.

30 Varios procesos para preparar óxidos sólidos químicamente tratados (también activadores de su denominación o activador de soportes) que pueden ser empleados en esta invención han sido también reportados. Por ejemplo, Patente U.S. Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, y 6,548,441, describen tales métodos.

35 *Procesos de Polimerización.* Las polimerizaciones para preparar el copolímero de etileno de alto peso molecular y el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular de esta invención pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida en la materia. Tales procesos de polimerización incluyen, pero no están limitados a polimerizaciones turbias, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones de solución, y similares, incluyendo múltiples combinaciones de reactor de las mismas. Así, cualquier zona de polimerización conocida en la materia para producir polímeros que contienen etileno pueden ser utilizados. Por ejemplo, un reactor agitado puede utilizarse para un proceso por lotes, o la reacción puede llevarse a cabo continuamente en un reactor de circulación o en un reactor agitado continuamente.

45 En un aspecto, un método típico de polimerización es un proceso de polimerización turbio (también conocida como el proceso de forma de partículas), la cual es bien conocida en la materia y es descrita, por ejemplo en la Patente U.S. No. 3,248,179, en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para los procesos acuosos son aquellos que emplean un reactor de circulación del tipo descrito en la Patente U.S. Nos 3,248,179, 5,565,175, y 6,239,235, y aquellos utilizados en una pluralidad de reactores agitados ya sea en serie, paralelos, combinaciones de las mismas, donde las condiciones de reacción son diferentes de los diferentes reactores.

50 Diluentes adecuados usados en la polimerización acuosa son bien conocidas en la materia y incluyen hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. El término "diluyente" como es usado en esta descripción no necesariamente significa un material inerte, ya que este término se entiende que incluyen los compuestos y composiciones que pueden contribuir al proceso de polimerización. Ejemplos de hidrocarburos que pueden ser usados como diluentes incluyen, pero no están limitados a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Normalmente, el isobutano es usado como el diluyente en una polimerización acuosa. Ejemplos de esta tecnología de polimerización se encuentran en la Patente U.S. Nos. 4,424,341; 4,501,885; 4,613,484; 4,737,280; y 5,597,892.

60 Reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación, para catalizadores o componentes de catalizador, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de recuperación de polímeros o cualquier combinación adecuada de las mismas. Reactores adecuados para la presente invención puede además comprender cualquiera, o una combinación o un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclaje de diluyente, o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender derivación continua y reciclaje directo del catalizador, diluyente, y polímero. En términos generales, el reciclaje directo comprende el proceso de reciclar una mayor parte de los líquidos de nuevo al reactor sin fraccionamiento, después que los sólidos son separados de los líquidos en el tanque de expansión. El líquido reciclado contiene sobre todo monómero diluyente y sin reaccionar, pero

puede también contener oligómeros. Generalmente, procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprenden partículas de polímero y el diluyente.

5 En un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de circulación acuosa. Tales reactores son conocidos en la materia y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Tales bucles pueden comprender un solo bucle o una de serie o bucles. Los reactores de bucle múltiple pueden comprender los bucles verticales y horizontales. La polimerización acuosa puede realizarse en un solvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Monómero, solvente, catalizador y cualquier comonómero alimenta continuamente a un reactor de bucle donde ocurre la polimerización. La polimerización puede ocurrir a bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor puede ser flameado para remover la resina sólida.

15 Todavía en otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear un continuo flujo de reciclaje que contiene uno o mas monómeros continuamente ciclada a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. El flujo de reciclaje puede ser retirado del lecho fluidizado y ser reciclado de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede ser retirado del reactor y monómeros nuevos o frescos pueden ser añadidos para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso multi-paso para la polimerización de la fase gaseosa de las olefinas, en la cual las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gaseosa mientras alimenta un polímero que contiene un catalizador formado en la primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

20 Todavía en otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Reactores tubulares pueden hacer polímeros por la iniciación de los radicales libres, o empleando los catalizadores normalmente usados para la polimerización de coordinación. Reactores tubulares pueden tener varias zonas donde los monómeros frescos, iniciadores, o catalizadores son añadidos. El monómero puede ser arrastrado por un flujo gaseoso inerte e introducida en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores, y/o componentes de catalizadores pueden ser arrastrados en un flujo gaseoso e introducido en otra zona del reactor. Los flujos gaseosos se entremezclan para la polimerización. Calor y presión pueden ser empleados apropiadamente para obtener óptimas condiciones de reacción de polimerización.

30 En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución. Durante la polimerización de solución, el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador por conveniente agitación u otros medios. Un transportador que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero puede ser empleado. Si se desea, puede traerse en la fase de vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia u ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que resultara en la formación de una solución del polímero en una reacción media. La agitación puede ser empleada durante la polimerización para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniforme por toda la zona de polimerización. Medios adecuados son utilizados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización puede ser afectada en un modo por lotes, o en un modo continuo. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

45 En otro aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de los polímeros en múltiples reactores pueden incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separadas interconectados por un dispositivo de transferencia haciendo posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor para reactores posteriores para la polimerización continua. Tales reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, reactores de bucle múltiple, reactores de gas múltiple, reactores tubulares múltiples, una combinación de reactores de bucle y de gas, una combinación reactores autoclave o reactores de solución con gas o reactores de bucle, una combinación de reactores tubulares y de autoclave, reactores de solución múltiple, o reactores de autoclave múltiple; y similares.

55 Después que los polímeros son producidos, estos pueden ser formados en varios artículos, incluyendo pero no limitado a, recipientes caseros, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas, y forros. Varios procesos pueden formar estos artículos. Usualmente, aditivos y modificadores son añadidos al polímero con el fin de proporcionar efectos deseados.

60 En consecuencia, un aspecto de esta invención es un tubo PE-100 que comprende la composición que comprende:

a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) constante a través de la distribución de peso molecular, y un numero de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y

ES 2 356 346 T3

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

Esta invención incluye además un método para hacer un tubo PE-100 que comprende la extrusión de esta composición en un estado fundido a través de un molde para formar e enfriar el tubo PE-100. Esta invención incluye además un método para hacer una composición que comprende la combinación:

- a) de 45 a 75 partes en peso de componente alto peso molecular que comprende: un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
- b) de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

La presente invención también abarca un proceso para hacer una película de polímero que comprende la extrusión de una composición de etileno como se describe aquí en un estado líquido.

20 *Propiedades de la Composición del Polímero*

Un examen de las Tablas, Figuras, y Ejemplos descritos en este documento proporciona una descripción adicional de las propiedades de la resina de esta invención, de la siguiente manera. Para ilustrar los diversos aspectos de esta invención, tres conjuntos de dos mezclas de componentes de varios MWD-estrechos (distribución de peso molecular), polietilenos lineales (bajo niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas) fueron preparados con composiciones múltiples en cada conjunto de mezclas. Estas mezclas fueron preparadas de modo que la ramificación (de 1-hexeno co-monomero) estaba presente de forma exclusiva ya sea en el componente de mezcla de alto peso molecular o de bajo peso molecular. El contenido medio de la ramificación en cada componente de mezcla fue verificado para ser aproximadamente constante a través de su MWD.

Las tablas, Figuras, y Ejemplos proporcionados aquí ilustran además las mezclas bi-modales basados en componentes MWD estrechos con distribución sustancialmente homogénea de SCB a través de su MWD. Mezclando de forma selectiva homopolímeros con copolímeros, las mezclas que se han generado son similares en su MWD y en su contenido medio SCB, pero difiere en su perfil SCB. Datos proporcionados aquí en este documento demuestra como la colocación selectiva de SCB y el perfil de distribución de SCB afecta a la cinética de cristalización en masa, tensión y otras propiedades físicas del polietileno (PE).

La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no limitados de condiciones de preparación para los polímeros individuales de la presente invención, incluyendo algunos ejemplos no limitados de catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante de esta invención. La composición de polímero que comprende una mezcla de polímero puede ser preparado con cualquier método conocido en la materia, incluyendo, pero no limitado a, mezclando dos polímeros de etileno diferentes, haciendo el polímero en un solo reactor con un catalizador dual, o haciendo a los polímeros catalíticamente usando ya sea un reactor de aproximación de serie o paralelo. No es necesario que los polímeros presentados en la Tabla 1 sean producidos usando los catalizadores de metalloceno mostrados en la Tabla 1.

La Tabla 2 ilustra algunos componentes representativos de polímeros individuales usados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímeros. Así, los datos de peso molecular de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), mostrando el peso promedio del peso molecular (M_w), la proporción de peso medio del peso molecular (M_w) al número de peso molecular promedio (M_n), y la proporción del peso molecular promedio-z (M_z) al peso molecular del peso promedio (M_w) son provistas. La Tabla 2 también proporciona el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono en cada estructura de polímero como una medida del contenido de ramificación de cadena corta en el componente de mezcla. Dos medidas de la distribución de peso molecular, M_w/M_n y M_z/M_w , son también proporcionados en la Tabla 2.

La Tabla 3 ilustra algunas composiciones de mezcla de polímero representante de la presente invención, junto con el porcentaje de peso de cada componente individual usado para preparar la mezcla. Las composiciones de mezcla de polímero de mezclas comparativas son también proporcionadas en la Tabla 3. Las composiciones de mezcla de polímero designado como composiciones de serie-2 son las composiciones inventivas de esta invención. En consecuencia, las propiedades de las mezclas de serie-2 son comparadas en este documento a los de las otras mezclas así como a los de H516B. La resina H516B es un tubo PE-100 convencional de grado HDPE producido por Chevron Phillips Chemical Company LP, la cual es una mezcla de dos grandes MWD, polietilenos basados en Ziegler-Natta. Específicamente, H516B es una mezcla 54/46 (peso) de 516-1, el componente de alto peso molecular, y 516-2, el componente de bajo peso molecular.

La Tabla 4 proporciona algunas características reológicas de fuerza cortante y del peso molecular de las mezclas de polímero inventivas de la presente invención y de las mezclas de polímero comparativas, incluyendo H516B, para las comparaciones.

ES 2 356 346 T3

La Tabla 5 ilustra propiedades físicas representativas de las mezclas de polímero inventivas o comparativas de la presente invención, incluyendo H516B, que son pertinentes a las aplicaciones de tuberías de presión. Como se ilustra en la Tabla 5, la energía de impacto Charpy a temperatura ambiente con entalla estrecha y el PENT de alta resistencia (PENT estándar en un 3.8 MPa de carga inicial) para las mezclas de polímero de la presente invención son superiores a los de otras mezclas mostrados. Además, estas medidas de rendimiento de los polímeros de esta invención son también superiores a los de la resina H516B.

En un aspecto, la composición de polímero de esta invención puede ser caracterizada por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10. La composición de polímero de esta invención puede también ser caracterizada por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.

En otro aspecto, la composición de polímero de esta invención puede ser caracterizada por un M_w/M_n menor que o igual a 30, menor que o igual a 25, menor que o igual a 20, menor que o igual a 15, o menor que o igual a 10. Todavía otro aspecto es la composición de polímero de esta invención que puede ser caracterizada por un M_z/M_w menor que o igual a 10, menor que o igual a 7, o menor que o igual a 5.

En un aspecto, la composición de polímero que comprende una mezcla de polímero de esta invención es caracterizada por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de la viscosidad cortante cero (η_0 , en Pa-sec) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es normalmente menor que o igual a 1,500 Pa-sec/kg/mol. Este radio de η_0 a M_w puede también ser menor que 1,000 Pa-sec/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor que 700 Pa sec/kg/mol.

En otro aspecto de esta invención, la composición de polímero que comprende una mezcla de polímero de esta invención es caracterizada por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de viscosidad cortante cero (η_0 , en Pa-sec) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-sec/kg/mol. Este radio de η_0 , a M_w puede también ser de 200 a 1,000 Pa-sec/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-sec/kg/mol.

Otro aspecto de esta invención es las características de rendimiento de la composición. Así, la composición de polímero puede ser caracterizado por una tenacidad de impacto Charpy a temperatura ambiente superior a 1.5 J, y una densidad mayor o igual a 0.94 g/cc. La tenacidad de impacto Charpy a temperatura ambiente puede también ser superior a 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc. En otro aspecto, la composición de polímero de esta invención puede ser caracterizada por un valor PENT de alta resistencia en un 3.8 MPa de carga inicial mayor que o igual a 1000 horas. La composición de polímero de esta invención puede también ser caracterizada por un valor PENT de alta resistencia en un 3.8 MPa de carga inicial mayor que o igual a 3000 horas, mayor que o igual a 5000 horas, o mayor que o igual a 6000 horas.

Todavía en otro aspecto, la composición de esta invención puede ser caracterizada por un valor PENT de alta resistencia en un 3.8 MPa de carga inicial mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc. La composición puede también ser caracterizada por una tenacidad de impacto Charpy superior a 2 J, y un valor PENT de alta resistencia en un 3.8 MPa de carga inicial mayor que o igual a 6000 horas.

Otra característica o aspecto de la composición de esta invención es una composición de polímero caracterizada por una viscosidad cortante cero, η_0 , menor que o igual a 1.5×10^5 Pa-sec. La viscosidad cortante cero, η_0 , puede también ser menor que o igual a 1×10^5 Pa-sec.

Las características de cristalización en estado fundido no isotérmica e isotérmica de las mezclas referidas fueron también investigadas usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). La cinética de cristalización no isotérmica de las mezclas con SCB localizadas en las moléculas mas grandes (en el componente de alto M_w) muestra una menor sensibilidad a la historia térmica comparado a las mezclas con contenido MWD y promedio SCB similares, pero con el SCB localizado en las moléculas mas cortas. Los exotérmicos de cristalización isotérmica fueron observados para cambiar a tiempos mas largos y amplios con crecimiento de la temperatura de cristalización. Para un determinado grado de subenfriamiento, MWD, contenido SCB promedio y cristalinidad total, las cinéticas de cristalización fueron sustancialmente más lentas para los polietilenos con SCB en las moléculas más grandes. Además, la dependencia de medio tiempo de cristalización en temperatura fue sustancialmente mas pronunciada para las mezclas con SCB localizada solo en las moléculas más grandes. Aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, esta observación puede sugerir que la inclinación del medio tiempo contra gráficos de temperatura pueden ser usadas como un indicador bruto del perfil de SCB en polietilenos. También, aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, los resultados de cristalización sugirieron que las moléculas con SCB se comportan como si fueran mucho mas grandes, en otras palabras, de una perspectiva de cristalización, moléculas con SCB son mas lentos en comparación con las moléculas perfectamente lineal de la misma longitud. Por lo tanto, el proceso de cristalización y por consiguiente la morfología final de los productos PE parece depender del perfil de distribución de SCB en adición al peso molecular, MWD, y el contenido SCB total.

Las propiedades de tensión instantáneas (modulo, limite elástico y deformación) también se observo que dependen de cristalinidad y se observo que son sustancialmente independientes de otros factores tales como el peso molecular, MWD, y el perfil de distribución de SCB. Las propiedades de tensión residual (tensión de rotura y deformación) también se observo que dependen fuertemente del perfil de distribución de SCB. La ubicación de SCB

ES 2 356 346 T3

junto a las moléculas más grandes permite la habilidad de mantener sustancialmente niveles más altos de tensión anterior a la rotura; sin embargo, la rotura ocurre en extensiones más bajas. Así, en un aspecto de esta invención, las propiedades de tensión residual son una función del perfil de distribución de SCB, en adición al peso molecular y la cristalinidad. Además, la aparición de la tensión de endurecimiento por deformación en frío ocurre en extensiones significativamente menor para los polietilenos con SCB preferentemente situados en las cadenas más largas.

En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado aquí por los conflictos de referencia con la definición o uso proporcionado aquí, la definición o uso de los controles previstos en este documento.

El término polímero es usado aquí en el sentido de que comprende homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y otros comonómeros olefínicos, según el contexto.

El término bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas es usado en este documento para indicar que el polímero caracterizado de este modo cumple al menos uno de los siguientes criterios. Un primer criterio de un polímero con bajos niveles ramificaciones largas reológicamente significativas es que el polímero normalmente tiene una proporción de viscosidad cortante cero (η_0 , en Pa-sec) al peso promedio del peso molecular (M_w , en kg/mol) de menos que o igual a 1,500 Pa-sec/kg/mol. Un segundo criterio de un polímero con bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas es que el polímero normalmente tiene un parámetro de amplitud "a" Carreau-Yasuda (CY) que satisface la siguiente ecuación: $a \geq 0.77 - 0.08 (M_z/M_w)$. Por tanto, el término "bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas" puede también ser usado en este documento para indicar que el polímero se caracteriza por cumplir con ambos criterios mencionados.

El término "a través de la distribución de peso molecular" es generalmente usado en este documento para referirse al 90% de las moléculas presentes dentro de toda la distribución de peso molecular del polímero. El término "toda la distribución de peso molecular" es definido como los límites en que la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) de la señal (detector de viscosidad) es detectable.

El término "sustancialmente constante" es generalmente usado en este documento para referirse a una variación en el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base de más o menos 0.5 SCB/1000C del contenido SCB promedio a través de su perfil de peso molecular. Es decir, el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1000 carbonos de estructura base puede normalmente variar sobre un rango total de menos que o igual a 1 SCB/1000C a través del perfil de peso molecular del polímero.

Aunque todos los métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en este documento pueden ser usados en la práctica o prueba de la invención, los métodos normales, dispositivos y materiales son descritos en este documento.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en este documento tienen el propósito de describir y revelar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que pueden ser utilizadas en la confección de la invención descrita en la actualidad. Las publicaciones señalados anteriormente y en todo el texto se proporcionan únicamente para su revelación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada de aquí debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a antedatar tales revelaciones en virtud de la invención mencionada.

Para cualquier compuesto en particular descrito aquí, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que pueden derivarse de un conjunto particular de los sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos ya sean en forma enantiomérica o racémica, así como las mezclas de estereoisómeros, según requiere el contexto.

Ejemplos

La presente invención es además ilustrada por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse en modo alguno como la imposición de limitaciones sobre el alcance de las mismas. Al contrario, debe ser claramente entendido que puede recurrirse a otros aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de las mismas que, después de leer la descripción de este documento, pueden sugerir a alguien con conocimientos básicos en la materia sin apartarse del alcance de las reivindicaciones anexas.

Métodos de prueba general

Análisis de los polímeros resultantes se llevo a cabo de acuerdo a los siguientes procedimientos. Se determino la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra de moldeo por compresión, enfriado a 15°C por hora, y condicionado a temperatura ambiente, 25°C, durante 40 horas según ASTM D1505-68 y ASTM D1928, la condición C.

ES 2 356 346 T3

El índice de fusión de alta carga (HLMI) se determinó en gramos de polímero por 10 minutos (g/10 min) según ASTM D1238, la condición 190/21.6, a 190°C con 21.600 gramos de peso.

El índice de fusión (MI) se determinó en gramos de polímero por 10 minutos según ASTM D1238, la condición 190/2.16, a 190°C con 2.160 gramos de peso.

Los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas PENT se obtuvieron a 80°C (175°F) según ASTM F1473 (2001), con la excepción que la carga inicial fue 3.8 MPa, con el fin de acelerar la prueba. Esta prueba PENT 3.8 MPa debe referirse en este documento como una prueba PENT “alta resistencia”.

La prueba Charpy fue la prueba de energía de impacto Charpy a temperatura ambiente con entalla estrecha llevada a cabo según ASTM F2231.

Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando un equipo de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Cromatografía de Exclusión por Tamaño) con triclorobenceno (TCB) como solvente, con una tasa de flujo de 1 mL/minuto a una temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0.5 g/L fue usado como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 200 µL se utilizó con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en el TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con ocasional, agitación suave. Subsecuentemente, la muestra se mantuvo a 130°C durante aproximadamente 18 horas (durante la noche) tras lo cual se recalentó a 150°C durante 2 horas antes de la inyección. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7.8x300 mm) y se calibraron con un amplio nivel de polietileno lineal (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) para la cual el peso molecular ha sido determinado.

Las distribuciones de peso molecular con perfiles de ramificaciones de cadena corta se obtuvieron a través de cromatografía de exclusión por tamaño usando un detector FTIR. Las condiciones de cromatografía son aquellos descritos anteriormente, y el volumen de inyección de la muestra fue µL. Las muestras fueron introducidas al detector FTIR mediante una línea de transferencia calentada y flujo celular (ventanas KBr, y 1 mm de camino óptico, y ca. 70 µL de volumen celular). Las temperaturas de la línea de transferencia y flujo celular se mantuvieron a 143 ± 1°C y 140 ± 1°C, respectivamente. El espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR (PE 2000) equipado con un detector de telurio de cadmio de mercurio (MCT) de banda estrecha se utilizó en estos estudios. Detalles adicionales del procedimiento se pueden encontrar en Polímero 2002:43:159, por DesLauriers, P.J., Rohlfing, D.C., y Hsieh, E.T.

Medidas de reología de fusión se obtuvieron de la siguiente manera. Las muestras de pellet fueron moldeadas por compresión a 182°C por un total de tres minutos. Las muestras fueron autorizadas a fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y luego sometido a una presión de moldeado alta durante dos minutos adicionales. Las muestras de moldeado fueron a continuación enfriadas en una presión en frío (temperatura ambiente). Subsecuentemente, discos de 2 mm x 25.4 mm de diámetro fueron eliminados de los bloques de moldeado para la caracterización reológica.

Medidas de corte de pequeñas cepas oscilatorias se realizaron en un Rheometrics Scientific, Inc. Reómetro ARES usando la geometría de placas paralelas a una temperatura de 190°C. la cámara de ensayo del reómetro fue cubierto con nitrógeno con el fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro fue precalentado a la temperatura de ensayo del estudio. Al cargar la muestra y tras el equilibrio térmico del horno, los especímenes fueron atrapados entre las placas a un espesor de 1.6 mm y lo sobrante fue recortado. Un total de 8.0 minutos transcurridos entre el tiempo en que la muestra fue insertada entre las placas y el tiempo en que la frecuencia de barrido (0.03-100 rad/s) se inició. La viscosidad compleja (η^*) contra los datos de frecuencia (ω) fueron luego ajustados a la curva usando el modificado modelo empírico de tres parámetros Carreau-Yasuda (CY) para obtener los parámetros viz. de viscosidad cortante cero - η_0 , tiempo de relajación característico - τ_η y parámetro de amplitud a .

El simplificado modelo empírico Carreau-Yasuda es como se muestra.

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

donde

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad cortante compleja;

ES 2 356 346 T3

η_0 = viscosidad cortante cero

τ_η = tiempo de relajación viscosa

5 a = parámetro de “amplitud”

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

ω = frecuencia angular de la deformación de corte oscilatorio.

10

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

15

Todos los experimentos DSC se realizaron utilizando un instrumento Perkin Elmer Diamond DSC, que fue calibrado utilizando zinc y indio estándares para todos los procedimientos. Los pans de muestra y referencia fueron cubiertos con nitrógeno durante las mediciones.

20

Los datos de cristalización no isotérmica fue analizado usando varias ecuaciones empíricas incluyendo el modelo Nadkarni. Ver: V. M. Nadkarni, N. N. Bulakh y J. P. Jog, *Advances in Polymer Technology*, 12, 73 (1993). Esta aproximación proporciona un procedimiento para obtener los parámetros cuantitativos para caracterizar la cristalizabilidad de los polímeros y su sensibilidad a condiciones de procesamiento, principalmente las tasas de enfriamiento. Los datos de cristalización no isotérmica se analizaron en términos del grado de subenfriamiento ΔT_c definido como la diferencia de temperatura entre T_m en el análisis de calentamiento subsecuente y la temperatura en el inicio de la cristalización, T_b . La variación de ΔT_c con tasa de enfriamiento, χ , es ajustado a la siguiente ecuación:

25

30

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

35

donde, ΔT_c^0 es el grado de subenfriamiento necesario en el límite de la tasa de enfriamiento cero y está relacionado a la fuerza de impulsión termodinámica para nucleación, y la inclinación, P es un factor de sensibilidad que da cuenta de los efectos de la cinética.

40

Fuentes de los componentes individuales de la resina

Fuentes y propiedades generales de las resinas individuales de esta invención son las siguientes. Índice de fusión, peso molecular, y propiedades de ramificación de cadena corta (SCB) de este copolímero son proporcionados en la Tabla 2. El homopolímero de etileno de bajo peso molecular, designada aquí como la resina 516-2, se preparó en la Chevron Phillips Chemical Company Pasadena Plastics Complex, utilizando catalizadores Ziegler-Natta convencionales y métodos para formar un polímero que tiene las propiedades como se proporcionan en la Tabla 2, por ejemplo, usando el sistema de catalizador Lynx[®]-100 de Engelhard, junto con un metilaluminio (TEA) como el cocatalizador, y H_2 para el control del peso molecular. La densidad fluff de la resina 516-2 se mantiene mayor que o igual a 0.965 g/cc, y un rango MI de 80 a 120 dg/min, normalmente alrededor de 90 dg/min.

45

El índice de fusión, peso molecular, y propiedades de ramificación de cadena corta (SCB) de este homopolímero son también proporcionadas en la Tabla 2.

50

La resina H516B usado como un ejemplo comparativo en las Tablas y Ejemplos de este documento es un tubo PE-100 convencional de categoría HDPE producido por Chevron Phillips Chemical Company la cual es una mezcla de dos amplios MWD, polietilenos basados en Ziegler-Natta. H516B es una mezcla 54/46 (peso) de un componente de alto peso molecular designado 516-1, y un componente de bajo peso molecular, designado 516-2.

55

Las resinas individuales de alto peso molecular de esta invención, designado aquí como “CP1”, “HP1”, y “HP2”, se preparó de acuerdo a los ejemplos de este documento. El soporte activador de sílice-alumina fluorizada que fue usado para preparar las resinas de alto peso molecular de esta invención se describe en WO 9960033.

60

Ejemplo 1

65 *Preparación de Componentes Polímeros Representativos*

Todos los procesos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de un galón (3.785 litros). La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos representativos de condiciones de preparativa para los polímeros.

ES 2 356 346 T3

ros individuales, el alto peso molecular y el bajo peso molecular, de la presente invención, incluyendo algunos ejemplos no limitados de catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante de esta invención.

5 Dos litros de isobutano y aluminio de alquilo se utilizo en todas las preparaciones mostrados en la Tabla 2. El comonomero de olefinas utilizado para preparar los copolímeros, si se utilizan, fue 1-hexeno. La solución de metaloceno (1 mg/mL) normalmente se preparo disolviendo 20 mg de metaloceno en una mezcla de 5 mL de hexano, 5 mL de 15 peso % de TEA y 10 mL de tolueno.

10 Un proceso de polimerización normal es como sigue. El aluminio de alquilo, óxido sólido químicamente tratado, y la solución de metaloceno se añadieron en tal orden a través de un puerto de carga mientras se ventila el vapor de isobutano. El puerto de carga fue cerrada y 2 litros de isobutano se añadieron junto con 1-hexeno (si se utilizo comonomero). Los contenidos del reactor fueron removidos y calentados a la temperatura de ejecución deseada, y luego se introdujo el etileno. El etileno fue alimentado con la demanda de mantener la presión específica para la longitud específica de la ejecución de la polimerización, como se muestra en la Tabla 1. El reactor fue mantenido a la temperatura de ejecución deseada a través de la ejecución por un sistema de enfriamiento-calentamiento automatizado.

TABLA 1

Métodos representativos preparativos para algunos polímeros individuales de la presente invención

Componente	Metaloceno*	Tiempo (min)	Temp. (C)	Presión (psi)	1-Hexeno pes. (g)	Catalizador peso (mg)	Sólido PE (g)	MI dg/10 min	HLMI dg/10 min
CP-1	A	30	90	550	50	1	464	0	0.31
HP-1	A	90	95	450	0	1	296	0	0.32
HP-2	A	90	90	550	0	1	464	0	0.34
LCP-1	B	35	90	550	25	1	548	130.5	-

En todos los ejemplos, las reacciones fueron conducidas usando 200mg de soporte activador sílice alúmina fluorizada (óxido sólido químicamente tratado), y 1 mL de 1 M cocatalizador de aluminio triisobutilo (TIBA).
 A = $(\eta^5\text{-indenilo})_2\text{HfCl}_2$; B = $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Ejemplo 2

Peso Molecular, Propiedades Físicas, y Componentes de Polímeros de Propiedades Representativas de Ramificaciones de Alto Peso Molecular y Bajo Peso Molecular

La Tabla 2 ilustra algunos componentes de polímeros individuales representativas utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímeros. Así, los datos de peso molecular, obtenidos conforme a lo proporcionado en los Ejemplos, mostrando peso promedio de peso molecular (M_w), el porcentaje de peso promedio de peso molecular (M_w) al numero promedio de peso molecular (M_n), y el porcentaje del promedio-z de peso molecular (M_z) al peso promedio de peso molecular (M_w) son proporcionados.

La Tabla 2 también proporciona el número de ramas de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono en la estructura del polímero como una medida del nivel de ramificación de cadena corta en el polímero. Una medida de la distribución de peso molecular, M_w/M_n , es también proporcionado en la Tabla 2. La Tabla 2 ilustra que el SCB se limito ya sea al componente de alto peso molecular para las composiciones de resina inventivas, o al componente de bajo peso molecular para las composiciones de resina comparativas.

ES 2 356 346 T3

TABLA 2

Componentes de polímero representativas individuales utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención

ID del componente	HLMI o MI (dg/min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	M _z /M _w	SCB/1000 Carbonos Base
<i>Componente de Alto Peso Molecular</i>					
CP-1	0.31	369	2.9	2.1	5.6
516-1§	0.55	446	4.5	3.4	3.2
HP-1	0.32	398	2.9	2.1	0.0
HP-2	0.05	550	2.5	2.0	0.0
<i>Componentes de Bajo Peso Molecular</i>					
LCP-1	130 (MI)	34	2.0	1.6	4.7
516-2†	90 (MI)	45	5.3	5.4	0.0
§ 516-1 es el componente de alto peso molecular de H516B. † 516-2 es el componente de bajo peso molecular de H516B y de las resinas inventivas de serie-2.					

Ejemplo 3

Composiciones de mezcla de Polímero Representativa

Mezclas de polímero representativa de la presente invención, inventiva y comparativa, son ilustrados en la Tabla 3. Las composiciones inventivas de esta invención son las composiciones de mezcla de polímero etiquetado como serie-2. En consecuencia, las propiedades de las mezclas de serie-2 son comparadas aquí a los de las otras mezclas así como a los de H516B. La resina H516B es un tubo PE-100 convencional de grado HDPE producido por Chevron Phillips Chemical Company, la cual es una mezcla de dos MWD amplios, polietilenos basados en Ziegler-Natta.

Los componentes de alto peso molecular (HP-1, HP-2, y CP-1) se mezclaron con los componentes de bajo peso molecular (LCP-1 y 516-2) para crear una serie de mezclas que permite la influencia ejercida por la colocación selectiva de SCB en la mezcla final. Estas mezclas son descritas en la Tabla 3, y son etiquetadas como serie-1, serie-2 y serie-3. Las mezclas de polímero comparativas son las mezclas de serie-1 y serie-3 y estas mezclas contienen SCB solo junto al extremo bajo de MWD, con la serie-3 siendo una colección de peso molecular relativamente elevada de las mezclas. Mientras las características de peso molecular de las mezclas inventivas de serie-2 fueron verificadas para que sean similares a sus homólogos de la serie-1, la SCB se colocó junto a las moléculas más grandes en las mezclas de serie-2.

TABLA 3

Composiciones de mezcla de polímero representativa de la presente invención y composiciones de mezclas de polímero comparativa

MEZCLA No.	COMPONENTES A/B	PORCENTAJE DE PESO A/B
<i>Serie-1: Comparativa</i>		
BM1-1	HP-1/LCP-1	52/48
BM1-2	HP-1/LCP-1	60/40
BM1-3	HP-1/LCP-1	68/32

ES 2 356 346 T3

Serie-2: Inventiva

BM2-1	CP-1/516-2	52/48
BM2-2	CP-1/516-2	60/40
BM2-3	CP-1/516-2	68/32

Serie-3: Comparativa

BM3-1	HP-2/LCP-1	52/48
BM3-2	HP-2/LCP-1	60/40

Ejemplo 4

Peso Molecular y Características Reológicas de Mezclas de Polímero Representativa Inventiva y Comparativa de la Presente Invención

Como se ilustra en la Tabla 4, el peso molecular y las características reológicas de corte de las mezclas de polímero inventiva de la presente invención y de las mezclas de polímero comparativa, incluyendo H516B, fueron medidas y son proporcionadas.

TABLA 4

Peso molecular y características reológicas de corte de las mezclas de polímero inventiva de la presente invención y las mezclas de polímero comparativa, incluyendo H516B

ID de la Muestra	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	M _z /M _w	η ₀ (Pa.s)	τ _η (s)	a
<i>Serie-1: Comparativa</i>						
BM1-1	230	6.7	3.8	50200	0.4	0.57
BM1-2	245	6.6	3.1	89100	0.5	0.57
BM1-3	265	6.1	2.8	321000	1.3	0.39
<i>Serie-2: Inventiva</i>						
BM2-1	242	15.7	3.6	64900	0.4	0.54
BM2-2	242	12.4	3.6	98800	0.5	0.56
BM2-3	276	11.1	2.9	318000	1.21	0.41
<i>Serie-3: Comparativa</i>						
BM3-1	276	11.9	4.4	151000	1.1	0.60
BM3-2	345	8.8	3.2	241000	1.3	0.62
<i>Comparativa</i>						
H516B	280	18.0	5.8	192000	1.3	0.35

Ejemplo 5

Densidad, RT Charpy, y Propiedades PENT de Mezclas de Polímero Representativas Inventiva y Comparativa de la Presente Invención

Como se ilustra en la Tabla 5, las composiciones de polímero de esta invención proporciona una combinación útil de propiedades de poliolefinas tales como la polidispersidad, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y

ES 2 356 346 T3

similares, eso permite materiales de alto rendimiento, como se indica por medidas tales como la dureza de impacto Charpy y los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas PENT de alta resistencia. Estas propiedades hacen estas resinas adecuadas para, entre otros usos, aplicaciones de tuberías de presión.

5 Como se nota en la Tabla 5, la energía de impacto Charpy a temperatura ambiente con entalla estrecha y el PENT de alta resistencia (PENT estándar en un 3.8 MPa de carga inicial) para las mezclas de polímero de la presente invención son superiores a los de las otras mezclas mostradas. Además, estas medidas de realización de los polímeros de esta invención son también superiores a los de la resina H516B.

10 TABLA 5

15 *Propiedades físicas representativas de las mezclas de polímero inventiva y comparativa de la presente invención, incluyendo H516B, que son pertinentes a las aplicaciones de tubería de presión*

ID de Resina/Mezcla	Densidad	RT Charpy	PENT
	(g/cc)	(J)	(hrs; @ 3.8 MPa)
<i>Mezclas de Polímero Inventiva</i>			
BM2-1	0.9502	2.31	>6000
BM2-2	0.9445	2.44	>6000
BM2-3	0.940	2.64	>6000
<i>Mezclas de Polímero Comparativa</i>			
BM1-1	0.9507	0.31	0.05
BM1-2	0.9502	1.54	0.30
BM1-3	0.9490	2.19	0.65
BM3-1	0.9485	0.68	0.45
BM3-2	0.9470	2.55	1.10
H516B (con carbón de humo)	0.9605	0.60 – 2.20	300 - 600

45 Ejemplo 6

Características de Cristalización de Fusión No Isotérmica de Mezclas de Polímero Representativa Inventiva y Comparativa de la Presente Invención

50 Las características de cristalización de fusión no isotérmica de las mezclas sometidas fueron examinadas enfriando las mezclas de 170°C a 0°C en proporciones distintas en un instrumento DSC. La ubicación de la reacción exotérmica de cristalización cambio a menores temperaturas a mayores proporciones de enfriamiento, debido a los efectos de cinética. La pendiente de la ubicación de pico exotérmico contra el promedio de tasa de enfriamiento -0.27 para las mezclas de serie-1 y serie-3. Sin embargo, la misma inclinación para las mezclas de serie-2 es -0.21. Aunque no con la intención de quedar ligado con la teoría, esta observación sugiere que las cinéticas de fusión de cristalización no isotérmicas fueron influenciadas por el perfil de distribución de SCB, con la tasa de cristalización siendo menos sensible a la tasa de enfriamiento para aquellas mezclas con SCB ubicadas junto a las moléculas más grandes. Las características de fusión de los mencionados especímenes no isotérmicamente cristalizados se caracterizaron también. El punto de fusión de pico (T_m) de los especímenes no isotérmicamente cristalizados disminuyó con el aumento de tasa de enfriamiento. A elevadas tasas de enfriamiento (subenfriamiento grande), cristales relativamente menos perfectos se formaron que eventualmente se fusionaron a bajas temperaturas. Para una historia de enfriamiento dada, T_m disminuye con el aumento de peso molecular. Además, para una historia térmica dada, MWD, y el contenido promedio de SCB, el T_m fue menor para aquellos polímeros en los cuales la SCB se localizo en las moléculas más grandes. Otra vez, 65 aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, estos resultados de T_m se atribuyeron a las tendencias en el espesor laminar.

Los datos de cristalización no isotérmica se analizaron también en términos de los grados de subenfriamiento ΔT_c definido como la diferencia de temperatura contra T_m en un análisis de calentamiento posterior y la temperatura en el inicio de la cristalización, T_b . La variación de ΔT_c con tasa de enfriamiento, χ , se ajusto a la siguiente ecuación:

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

donde, ΔT_c^0 es el grado de subenfriamiento requerido en el limite de la tasa de enfriamiento cero y se relaciona con la fuerza impulsora termodinámica para la nucleación, y la inclinación, P es un proceso de factor de sensibilidad que cuenta para los efectos cinéticos. Así, ΔT_c^0 para todas las mezclas se observo para estar dentro de una ventana de 3°C. El parámetro P se observo para que sea más pequeña para las mezclas de serie-2 relativa a las mezclas de serie-1 y serie-3. Si bien no esta vinculada por la teoría, esta observación aparenta confirmar los resultados que indican una menor sensibilidad a la historia de proceso para los polímeros con SCB presente junto a las moléculas mas grandes.

Ejemplo 7

Características de Cristalización Isotérmica de Mezclas de Polímero Representativa Inventiva y comparativa de la Presente Invención

Las características de cristalización isotérmica de estas mezclas fueron también investigadas. Los exotermos de cristalización, en general, se vuelven más amplios y su ubicación cambia a tiempos mas largos a temperaturas mas altas. Además, la entalpía de cristalización también disminuye ligeramente con el aumento de temperatura. La ubicación de pico (t_{pico}) de los exotermos de cristalización isotérmicos es conservada como una función de temperatura de cristalización para todas las mezclas en la Fig. 2. Como se puede ver, t_{pico} aumento espontáneamente con temperatura de aumento para todas las mezclas; sin embargo, esta dependencia (inclinación) fue mucho mayor para mezclas inventiva de serie-2. En general, esta inclinación aumento con el aumento de peso molecular para cada mezcla de serie indicando cinética de cristalización más lenta para moléculas más grandes. Además, estuvo claro que esta inclinación fue significativamente mayor para las mezclas de serie-2. Por ejemplo, a pesar del peso molecular similar, MWD, reología de corte y contenido SCB promedio para mezclas BM1-1 y BM2-1, las cinéticas de cristalización de BM2-1 fueron sustancialmente mas lentas. Aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, es probable que la colocación de la SCB en las moléculas más grandes haga más lento desde una perspectiva de cristalización.

Los mencionados especímenes cristalizados isotérmicamente fueron subsecuentemente calentados de la temperatura de cristalización isotérmica para capturar la transición de fusión. Fig. 2 muestra el punto de fusión de pico (T_m) conservado como una función de la temperatura de cristalización para todas las mezclas. Un aumento sistemático en T_m con aumento de temperatura de cristalización es claramente evidente en la Fig. 2. Aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, es probable que, cristales laminares mas gruesos y mas perfectos formados a altas temperaturas (menor subenfriamiento), que se traduce a puntos de fusión altamente observados. Para una historia térmica dada, T_m para mezclas de serie-2 era considerablemente menor que la de cualquier mezcla de serie-1 o serie-3, a pesar de que estas mezclas son bastante igualados en términos de su MWD y contenido SCB promedio.

Además, para las mezclas comparativas de serie-1 y serie-3, T_m aumentado con aumento de peso molecular. Como T_m es ante todo una función del espesor promedio de los cristales laminares presentes, y otra vez no con la intención de estar ligado a la teoría, el aumento de T_m con peso molecular para mezclas de serie-1 y serie-3 se puede explicar en términos de de menor numero de interrupciones durante el proceso de cristalización de largas, moléculas lineales. Mezclas de serie-2, sin embargo, con SCB junto a las moléculas mas grandes, en experiencias similares muchas interrupciones durante el proceso de cristalización. Aunque de nuevo no con la intención de estar ligado por la teoría, se piensa que estos SCB que han sido excluidos de la red cristalina interrumpen el proceso de engrosamiento de cristal, así disminuyendo el espesor laminar promedio. Posiblemente, esta interrupción es también probable responsable de la lenta cinética de cristalización de moléculas con SCB.

Ejemplo 8

Propiedades de Tensión de Mezclas Representativas de Polímero Inventiva y Comparativa de la Presente Invención

Las propiedades de tensión de las mezclas sometidas fueron investigados usando placas moldeadas por compresión de las cuales especímenes en forma de diábolo se eliminaron. Las propiedades de tensión instantánea, llamados módulos, tensión de fluencia y límite de fluencia se encontró que dependen casi por completo de la densidad o la cristalinidad. Las propiedades finales (tensión de rotura y deformación de rotura) se sabe que dependen tanto de la cristalinidad como del peso molecular. Demostrado aquí es la influencia ejercida por la distribución de SCB sobre las propiedades de tensión final de PE. Fig. 4 muestra la tensión de rotura y deformación de rotura para las mezclas trazadas como una función de composición. La rotura de resistencia aumenta un poco con el peso molecular inicialmente; sin embargo, al mayor peso molecular en cada serie, la rotura de resistencia disminuye un poco. Aunque no con la intención de estar ligado a la teoría, esta máxima en la tensión de rotura contra la composición de mezcla puede ser atribuida a los efectos de competencia entre el peso molecular y la cristalinidad. Una característica interesante a notar es que la tensión de rotura para mezclas de serie-2 es constante y considerablemente mayor que la de las mezclas de

serie-1 y serie-3 a pesar de las similitudes en el MWD y el contenido SCB promedio. Es también importante notar que la rotura de resistencia para mezclas de serie-2 es sustancialmente mayor a pesar de que son, en promedio, menos cristalino comparado a sus contrapartes en los otros dos conjuntos de mezcla. Mientras la tensión de rotura para mezclas de serie-2 es alta, su tensión de deformación es consistente y considerablemente menor que la de otras mezclas. Por tanto, las propiedades de tensión finales son encontradas a depender en gran medida sobre el perfil de distribución de la SCB. La ubicación de la SCB junto a las moléculas mas grandes disminuye la cinética de cristalización y consecuentemente aumenta la concentración ajustada de molécula de forma suficiente de modo que la estructura semi-cristalina permite la capacidad de mantener los niveles sustancialmente mas altos de resistencia antes de la rotura. En otras palabras, colocando unas pocas SCB sobre las moléculas mas grandes de un PE produce el rasgo de tensión de un polímero de peso molecular significativamente elevado, todo lo demás en igualdad de condiciones. Además, a pesar de las diferencias de cristalinidad y de peso molecular entre las tres mezclas de serie, la distribución SCB parece ejercer la influencia mas fuerte en las propiedades de tensión final de PE.

Fig. 5 muestra las curvas brutas de tracción, graficada como la carga contra la extensión. Siguiendo la región elástica lineal a baja deformación, un pico en la carga es evidente en las proximidades del punto de producción. La carga cae después que la producción y un plateau en la carga continua. Durante el plateau, el material es sometido probablemente a deformaciones de post producción no recuperables que supone la destrucción y reformación de los cristales laminares. En las deformaciones lo suficientemente altos, un claro aumento en la inclinación de la curva de desplazamiento de carga es claramente evidente. Este incremento en inclinación es normalmente asociado con el inicio del "endurecimiento por deformación". La extensión en la cual el endurecimiento por deformación empieza a ocurrir se nota claramente que depende de la distribución SCB a través del MWD del polímero. Específicamente, el inicio del endurecimiento por deformación ocurre a extensiones significativamente bajas para aquellos polietilenos con SCB ubicadas en las cadenas mas largas. Además, el inicio del endurecimiento por deformación hay que señalar también que se produzca en extensiones ligeramente bajas con aumento de peso molecular. Así, la capacidad de las mezclas de serie-2 de sostener altas cargas antes del fallo se nota que es consecuencia del inicio temprano del endurecimiento por deformación. Si bien este inicio de endurecimiento por deformación, también señalado como la tasa de estiramiento natural, ha sido reportado que influye la capacidad de carga de productos poliméricos, un aspecto de esta invención es la relación entre el endurecimiento por deformación carácter de PE y de la arquitectura molecular.

Ejemplo 9

Medidas de Temperatura de Transición Dúctil-Frágil (T_{db}) de Resinas

La energía de impacto Charpy con entalla estrecha medida a temperatura ambiente proporciona una buena medida de la resistencia a la fractura inherente de un polímero. La misma prueba Charpy (ASTM F2231) se realizo a múltiples temperaturas, porque cuando la temperatura es suficientemente baja, el modo de fallo ejemplar cambiara de "dúctil" a "frágil". La temperatura a la que este cambio modo de fallo ocurre es conocida como la temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}). La T_{db} es otra propiedad física relevante para las aplicaciones de tubería a presión, donde menor T_{db} es deseable. La Tabla 6 ilustra los datos de T_{db} para composiciones inventiva y comparativa.

TABLA 6

Medidas de temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}) de mezclas de polímero inventiva y comparativa

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

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende:
- a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno **caracterizado** por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
- 10 b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno **caracterizado** por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
2. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular es además **caracterizado** por un rango de peso molecular M_w de 250 a 1,000 kg/mol.
3. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular es además **caracterizado** por un rango de peso molecular M_w de 275 a 800 kg/mol.
- 20 4. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular es además **caracterizado** por un rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.
5. La composición de la Reivindicación 1, donde el número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base es de 5 a 7.
- 25 6. La composición de la Reivindicación 1, donde el número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base es 6.
7. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición comprende de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular.
- 30 8. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición comprende de 50 a 60 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes en peso de componente de bajo peso molecular.
- 35 9. La composición de la Reivindicación 1, donde el componente de alto peso molecular comprende un copolímero de etileno y un mono-1-olefina co-monómero que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.
10. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular es además **caracterizado** por un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.
- 40 11. La composición de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se **caracteriza** por un número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 5 a 7, en un rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.
- 45 12. La composición de la Reivindicación 1, donde el homopolímero de etileno del componente de bajo peso molecular se **caracteriza** por un M_w de 25 a 60 kg/mol.
13. La composición de la Reivindicación 1, donde el homopolímero de etileno del componente de bajo peso molecular se **caracteriza** por un M_w de 30 a 50 kg/mol.
- 50 14. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición es además **caracterizada** por bajo niveles de ramas largas reológicamente significativas.
15. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición se **caracteriza** por un M_w/M_n menor que o igual a 30 y un M_z/M_w menor que o igual a 10.
- 55 16. La composición de la Reivindicación 1, donde la composición se **caracteriza** por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.
- 60 17. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por una energía de impacto Charpy a temperatura ambiente mayor que 1.5 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.
18. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por una energía de impacto Charpy a temperatura ambiente mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.
- 65 19. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 1000 horas.

ES 2 356 346 T3

20. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa inicial mayor que o igual a 3000 horas.
21. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 5000 horas.
22. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas.
23. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizado** por un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.
24. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por una tenacidad de impacto Charpy mayor que 2 J, y un valor PENT de alta resistencia a una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas.
25. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un η_0 menor que o igual a 1.5×10^5 Pa-sec.
26. La composición de la Reivindicación 1, además **caracterizada** por un η_0 menor que o igual a 1×10^5 Pa-sec.
27. Un artículo que comprende la composición de cualquiera de las Reivindicaciones 1-26.
28. Un artículo que comprende la composición de cualquiera de las Reivindicaciones 1-26, donde el artículo es un tubo, un recipiente, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de combustible, una geomembrana, o un forro.
29. Un tubo PF-100 que comprende la composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1-26.
30. Un método para la preparación de un tubo PE-100 que comprende extraer de la composición según la Reivindicación 1 en un estado fundido a través de una boquilla para formar el tubo PE-100 y enfriar el tubo.
31. Un método para la preparación de una composición que comprende la combinación:
- de 46 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno **caracterizado** por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
 - de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno **caracterizado** por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
32. Un proceso para hacer una película de polímero que comprende la extrusión de una composición de etileno líquido, donde la composición comprende:
- un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno **caracterizado** por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramas de cadena corta (SCB) por cada 1000 átomos de carbono de estructura base de 4 a 8; y
 - un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno **caracterizado** por un M_w de 15 a 75 kg/mol.
33. Un método para la preparación de la composición de la Reivindicación 1 que comprende la polimerización de forma catalítica del componente de alto peso molecular y del componente de bajo peso molecular en un reactor de polimerización único con un catalizador doble.
34. Un método para preparar la composición de la Reivindicación 1 que comprende la polimerización de forma catalítica del componente de alto peso molecular y del componente de bajo peso molecular en reactores dobles.
35. El método de la Reivindicación 34 donde los reactores dobles son operados en serie.
36. El método de la Reivindicación 34 donde los reactores dobles son operados en paralelo.

Figura 1

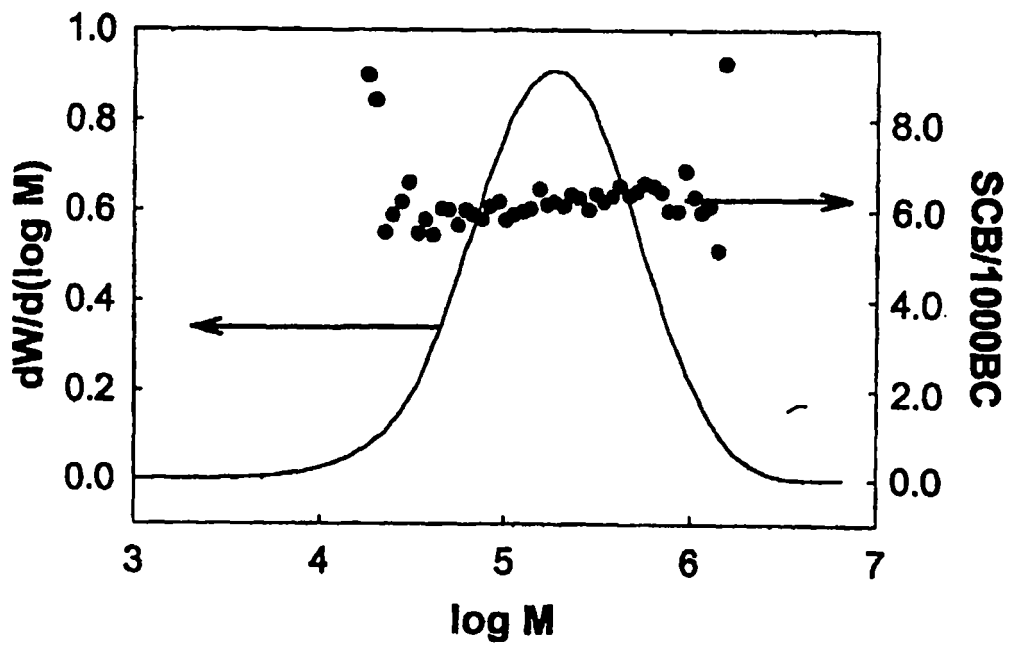


Figura 2

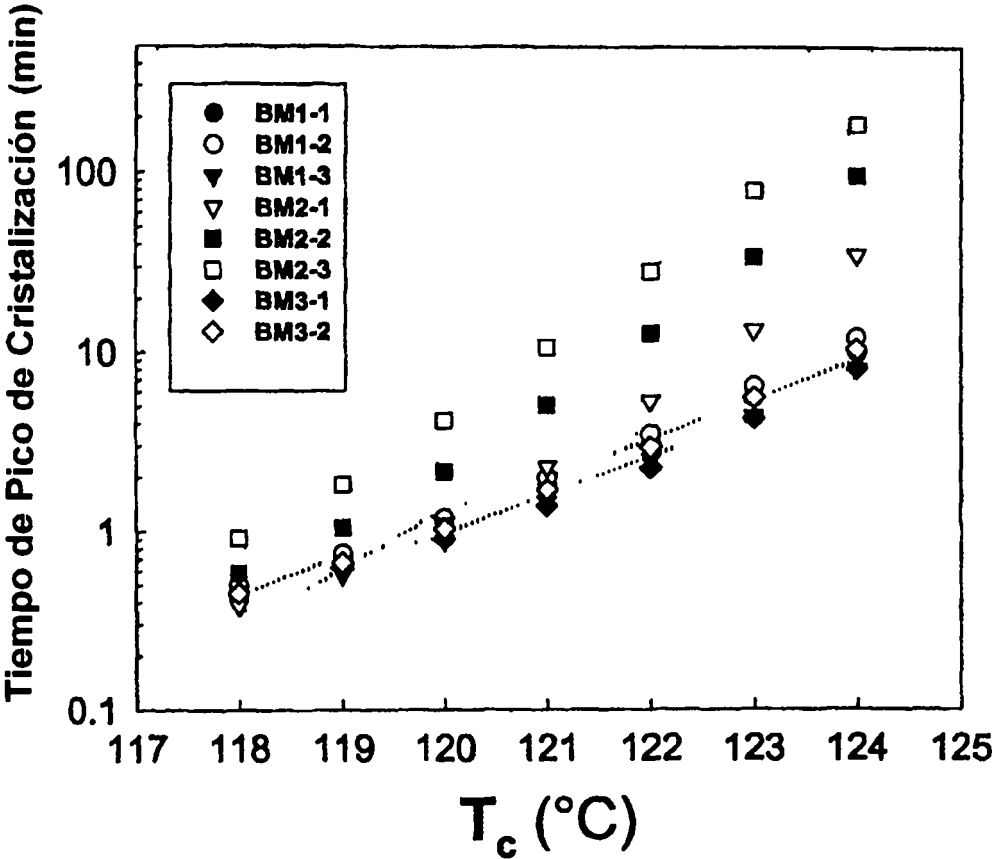


Figura 3

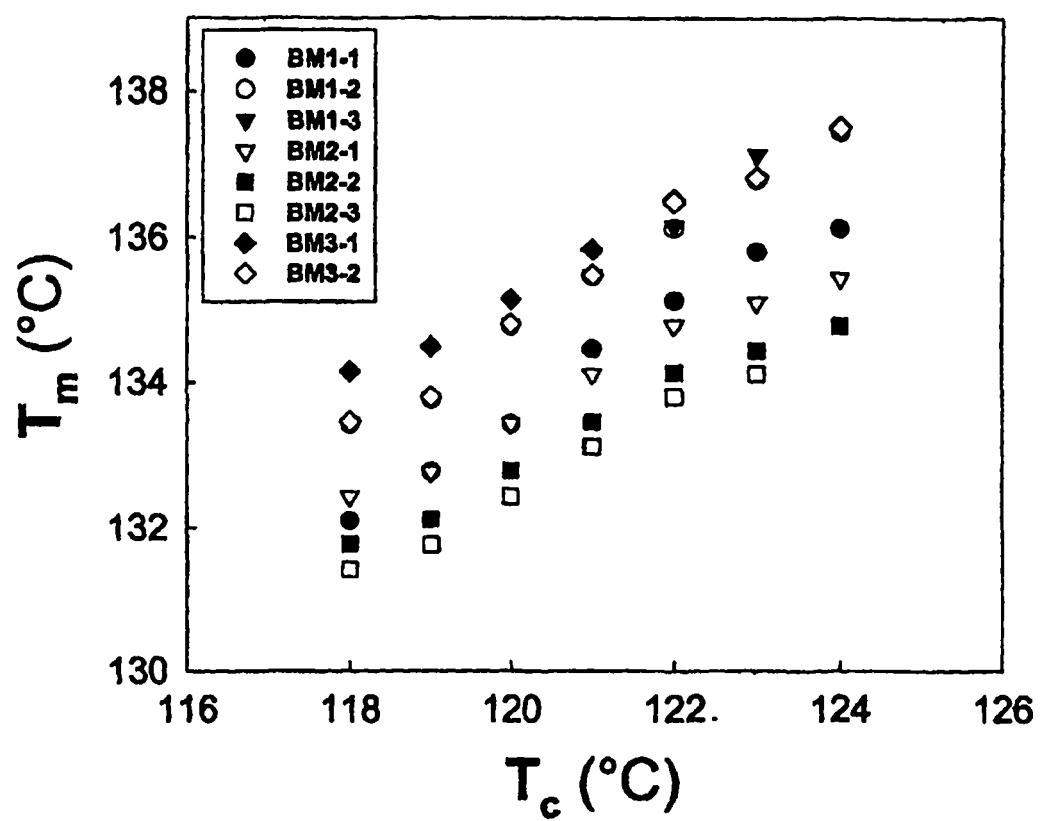


Figura 4

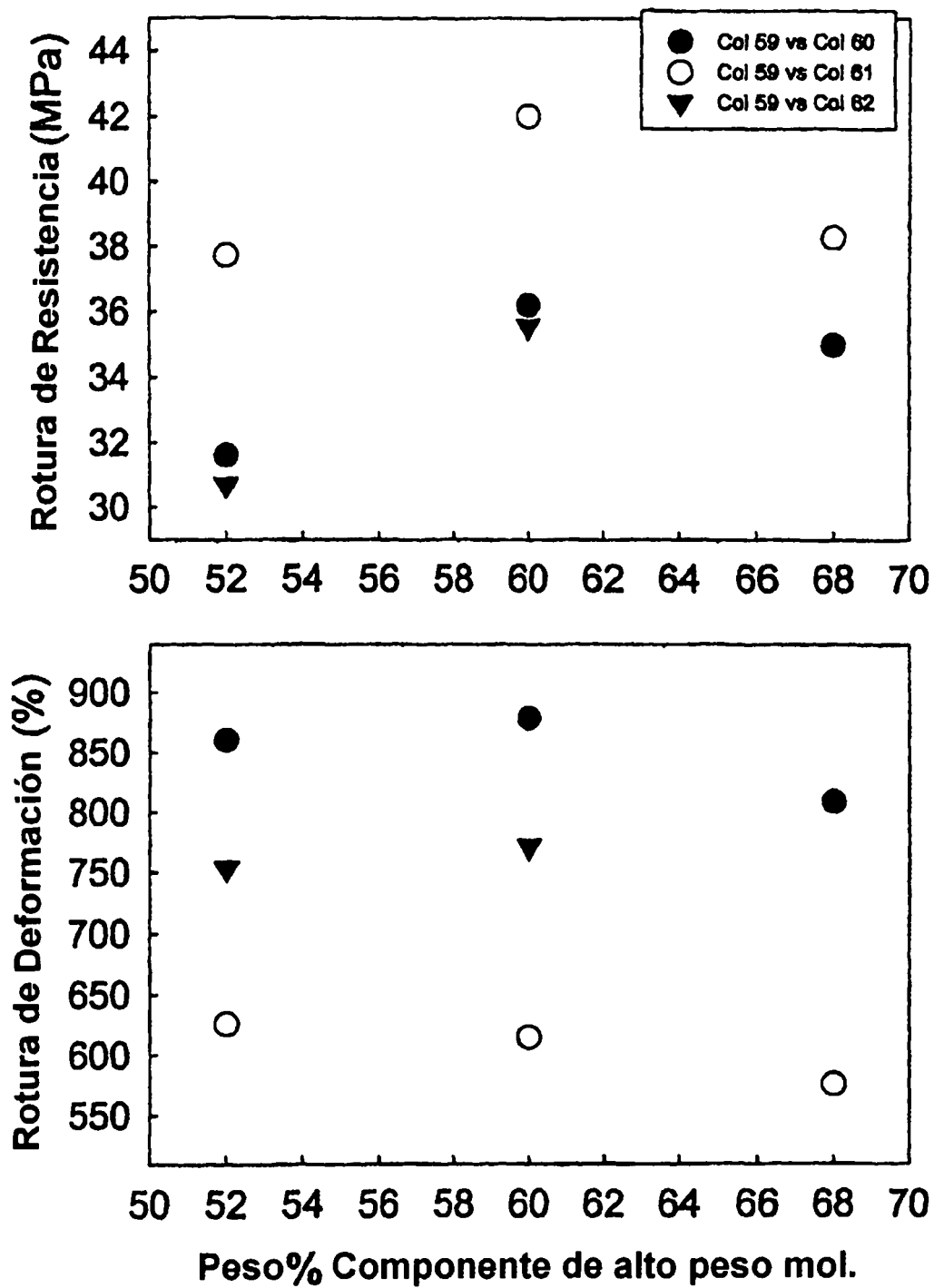


Figura 5

