



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 244**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07757304 .6**

96 Fecha de presentación : **22.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1987097**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54

Título: **Composiciones de polietileno y tubería hecha de la misma.**

30

Prioridad: **22.02.2006 US 358959**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.06.2011

73

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

72

Inventor/es: **Rohlfing, David, C.;**
Jayaratne, Kumudini, C.;
McDaniel, Max, P.;
Yang, Qing;
Krishnaswamy, Rajendra, K y
French, Jim, E.

74

Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 360 244 T3

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

ES 2 360 244 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno y tubería hecha de la misma.

5 **Campo de la invención**

La presente descripción se refiere a composiciones poliméricas y a cañerías fabricadas con las mismas, más específicamente a composiciones de polietileno para la fabricación de cañería calificada para alta presión.

10 **Antecedentes de la invención**

Las cañerías poliméricas han reemplazado a las cañerías metálicas en muchas aplicaciones tales como transporte de líquidos y gas natural a alta presión. Las cañerías poliméricas tienen varias ventajas respecto de las cañerías metálicas, que incluyen ser de peso relativamente más liviano, más resistentes a la corrosión, de menor costo, de mayor capacidad aislante térmica y eléctrica, más duras, más durables y más fácilmente moldeables durante la fabricación. Tales cañerías se exponen a numerosos estreses durante su vida útil que pueden producir fisuras o roturas que son costosas de reparar, en especial en situaciones en las que la cañería está enterrada en una estructura o es subterránea. Como tales, las cañerías poliméricas pueden requerir satisfacer estándares definidos por la industria que dependen del uso al que están destinadas. El material polimérico usado en la fabricación de cañería a menudo ha sido optimizado para proporcionar un artículo final más durable; por ejemplo, se han desarrollado resinas de polietileno de mayor densidad para las aplicaciones de cañerías.

El polietileno de alta densidad (HDPE) se usa ampliamente en la fabricación de cañerías para el transporte de alta presión de recursos tales como gas natural a causa de su procesamiento sencillo y su excelente balance entre rigidez y resistencia a la fractura. La densidad de la resina polimérica (y en consecuencia de la cañería resultante) se correlaciona directamente con la capacidad de soportar carga (o estrés del diseño) de la cañería donde a mayor densidad de la resina polimérica, mayor capacidad de soportar carga de la cañería resultante como se describe en el artículo de Rajendra K. Krishnaswamy titulado "Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (HDPE) pipes" publicado en 2005 en Polymer; Volumen 46; Edición 25; páginas 11664-11672. Sin embargo, las cañerías para las aplicaciones de transporte de gas a alta presión deben tener también una resistencia adecuada al crecimiento lento de la fisura (SCG) ya que este es el modo de falla más común de las cañerías en uso. En términos generales, el aumento de la densidad de la resina polimérica reduce la resistencia al SCG de la resina y la cañería resultante. En consecuencia, existe la necesidad de resinas HDPE destinadas a aplicaciones de cañería de alta presión que tengan un buen balance entre densidad y resistencia al SCG.

El documento WO 2005/108439 describe sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas que incluyen un catalizador que comprende cromo y un cocatalizador que comprende un compuesto de ciclopentadienilo (Cp) de metal de no transición sustituido o no sustituido. El catalizador también comprende un soporte de óxido inorgánico.

El documento WO 2005/068550 revela copolímeros de etileno PE-100 y cañerías fabricadas a partir de estos, que tienen una abrasión Tabor entre 0,01 y 0,001 gramos perdidos/1000 revoluciones.

45 **Resumen de la invención**

Se revelan en la presente memoria una composición polimérica que comprende una densidad igual o mayor que 0,947 g/cc, un alto índice de fusión de carga de 1 g/10 min a 30 g/10 min, y una relación de estiramiento natural a la tensión menor que aproximadamente $14167\rho-12958$, donde ρ es la densidad (g/cc) de la composición y donde la relación de estiramiento natural a la tensión es el porcentaje de deformación al comienzo del endurecimiento por deformación y donde la composición comprende una resistencia de tensión a la ruptura igual o mayor que 1,1 veces la resistencia a la tensión de fluencia. Otras realizaciones de la invención se exponen en las reivindicaciones anexas 2 a 10.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 es una curva representativa de tensión-resistencia a la deformación.

La Figura 2 es un gráfico de distribución de pesos moleculares para las muestras de la resina polimérica del Ejemplo 1.

65 La Figura 3 es un gráfico de relación de estiramiento natural a la tensión en función de la densidad del polímero para las muestras de la resina polimérica del Ejemplo 3.

ES 2 360 244 T3

La Figura 4 es un gráfico de relación de estiramiento natural a la tensión en función de la resistencia a la tensión de fluencia para las muestras de la resina polimérica del Ejemplo 3.

5 Descripción detallada de la invención

Se revelan en la presente memoria composiciones de polietileno (PE), cañerías de PE y métodos para fabricarlas. Tales métodos pueden comprender preparar una composición de PE y convertir la composición en una cañería. La composición de PE puede comprender una resina base de PE y opcionalmente aditivos o modificadores. En un aspecto, la composición de PE comprende una resina de PE bimodal y la cañería preparada a partir de esta puede exhibir propiedades físicas mejoradas tales como aumento de la resistencia al SCG.

En una realización, la composición de la invención también comprende: un tiempo a la falla PENT (ASTM F1473) mayor que aproximadamente 1000 horas; o una relación de estiramiento natural a la tensión menor que aproximadamente $25\sigma_y - 130$, donde σ_y es la resistencia a la tensión de fluencia de la composición; o una resistencia de tensión a la ruptura igual o mayor que 1,10 veces la resistencia a la tensión de fluencia de la composición; o una temperatura crítica del crecimiento rápido de fisura S4 igual o menor que aproximadamente -1°C para una cañería SDR11 de 20,3 cm.

En otra realización de la invención la composición de la invención también comprende: una temperatura de transición dúctil a frágil de Charpy igual o menor que aproximadamente -25°C , o una energía de impacto de Charpy con cuchilla entallada a 23°C mayor que aproximadamente 0,8 Joules de acuerdo con ASTM F2231.

La resina base de PE puede ser una resina unimodal, alternativamente una resina multimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina polimérica se refiere a la forma de su curva distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto de un gráfico de la fracción de peso, frecuencia o número del polímero en función de su peso molecular. La fracción de peso del polímero se refiere a la fracción de peso de las moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que muestra un solo pico se puede denominar polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar polímero trimodal. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se pueden denominar colectivamente polímeros o resinas multimodales.

Una resina polimérica pueden tener dos o más componentes que se pueden distinguir entre sí, por ejemplo sobre la base de su composición y/o distribución de pesos moleculares individuales. Se puede preparar una curva de distribución de pesos moleculares para cada componente individual de la resina polimérica. Por ejemplo, la curva de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales de la resina polimérica pueden exhibir un solo pico y en consecuencia ser unimodal. Las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales se pueden superponer en una tabla común para formar la curva de distribución de pesos para la resina polimérica como un todo. Con semejante superposición, la curva resultante para la resina polimérica como un todo puede ser multimodal o mostrar n picos distintos que corresponden a n componentes poliméricos de diferentes distribuciones de peso molecular. Por ejemplo, una resina polimérica bimodal puede mostrar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales de diferentes pesos moleculares. Dicha resina polimérica bimodal puede tener un primer componente que se puede caracterizar generalmente como componente polimérico de mayor peso molecular y un segundo que se puede caracterizar generalmente como componente polimérico de menor peso molecular. En forma alternativa, la superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales puede mostrar un solo pico que está ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales correspondientes a las fracciones poliméricas que tienen distribuciones de pesos moleculares diferentes pero superpuestas. En una realización, la composición de PE multimodal comprende una resina base de PE bimodal. El resto de la descripción se centrará en composiciones de PE bimodales considerando que se pueden emplear otras composiciones poliméricas, por ejemplo, que tienen diferente modalidad, en varios aspectos y realizaciones como resultaría evidente para los expertos en la técnica.

La composición de PE y/o los componentes individuales de la composición de PE pueden comprender un homopolímero, un copolímero o mezclas de los mismos. En una realización, los componentes de la composición de PE pueden ser un copolímero compuesto por un polímero de etileno con uno o más comonómeros tales como alfa olefinas. En una realización, la composición de PE comprende un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular superior (HMW) y un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular inferior (LMW). El comonómero del componente HMW de la composición de PE puede ser igual o diferente del comonómero del componente LMW. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, sin limitación, hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y sus mezclas. En una realización, el comonómero para el componente LMW y el componente HMW de la composición de PE es 1-hexeno.

Dichas composiciones de PE se pueden preparar por cualquiera de los medios conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo empleando un sistema multi-catalizador en al menos un reactor, reactores en serie, reactores en paralelo, combinación en al menos un reactor, combinación física o cualquier otro medio físico, o variando los

ES 2 360 244 T3

comonómeros de la reacción de polimerización, como se describirá con más detalle en la presente memoria. Tales composiciones de PE pueden tener una variedad de propiedades y parámetros que se describen a continuación sea en forma singular o en combinación. Los métodos para la determinación de estas propiedades y parámetros son conocidos por los expertos en la técnica.

La distribución de pesos moleculares (MWD) de la composición de PE se puede caracterizar por la relación entre el peso molecular promedio ponderado y el peso molecular promedio numérico, que también se denomina índice de polidispersión (PDI) o más simplemente polidispersión. El peso molecular promedio numérico (M_n) es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculados midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por n . El peso molecular promedio ponderado (M_w) de una composición polimérica se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1)$$

donde n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios del peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol). Varios momentos del MWD incluyen M_n , M_w , M_z y M_v .

En una realización, el componente HMW puede tener un PDI igual o menor que 5,5, en forma alternativa igual o menor que 5,0, en forma alternativa igual o menor que 4,5, o en forma alternativa, igual o menor que 4,0. En una realización, el componente LMW puede tener un PDI igual o menor que 10, en forma alternativa igual o menor que 8, en forma alternativa igual o menor que 7, o en forma alternativa, igual o menor que 6. La composición de PE resultante (es decir, que incluye los componentes LMW y HMW) puede tener una MWD amplia igual o mayor que 8, en forma alternativa igual o mayor que 10, o en forma alternativa igual o mayor que 12.

El índice de fusión de carga alto (HLMI) representa el caudal de una resina fundida a través de un orificio de 0,21 cm de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190°C determinada de acuerdo con ASTM D1238. Las composiciones de PE de esta descripción tienen un HLMI de 1 g/10 min a 30 g/10 min, en forma alternativa de 2 g/10 min a 25 g/10 min, o en forma alternativa de 2 g/10 min a 20 g/10 min.

Las composiciones de PE de esta descripción tienen una densidad igual o mayor que 0,947 g/cc, preferiblemente de 0,947 g/cc a 0,955 g/cc. La densidad se refiere a la masa por unidad de volumen de polímero y puede determinarse de acuerdo con ASTM D 1505.

La composición de PE de la presente invención se puede polimerizar por cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas, polímeros, poliolefinas o PE. Estos podrían incluir reactores para suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, reactores tubulares o autoclaves. Los reactores para fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluido o reactores horizontales escalonados. Los reactores para suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores para alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir los que se pueden denominar continuos o discontinuos. Los procesos continuos podrían usar la descarga de producto intermitente o continuo. Los procesos también pueden incluir un reciclado directo parcial o completo de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones operativas de los otros reactores. En forma alternativa, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a los reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero sin limitación, reactores de bucle continuo, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y de gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples se pueden operar en serie o en paralelo.

ES 2 360 244 T3

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de bucle para suspensión. Tales reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero se pueden incorporar a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la extracción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar rápidamente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para este paso de separación que incluye, pero sin limitación, vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por fuerza centrífuga.

Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación en partículas) que es bien conocido en la técnica, se revela, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Núm. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero sin limitación, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones de granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero propileno que se revela en la Patente Estadounidense Núm. 5.455.314.

De acuerdo con aun otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede extraer del lecho fluidizado y reciclarse nuevamente al reactor. En forma simultánea, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa de etapas múltiples, en el cual las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes a la vez que se incorpora un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se revela en las Patentes Estadounidenses Núm. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con aun otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o reactor autoclave, los cuales son conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero se puede incorporar en una corriente gaseosa inerte y se introduce en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador se pueden incorporar en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener las condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

De acuerdo con aun otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución donde el monómero se pone en contacto con la composición catalizadora por agitación u otros medios adecuados. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede poner en la fase vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que originarán la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención también pueden comprender cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalizadores y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactor adecuados de la presente invención también pueden comprender sistemas para la purificación de la alimentación, conservación y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para determinar la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades a la resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de los diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquiera por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Normalmente esta incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, y de 70°C a 110°C, de acuerdo con el tipo de reactor de polimerización.

ES 2 360 244 T3

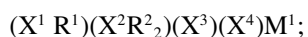
Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es normalmente menor que 7001 kPa. La presión para la polimerización en fase gaseosa es usualmente 1481 - 3551 kPa. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclave generalmente se corre a 138,1 a 517,6 Mpa. Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que se produce generalmente a temperaturas y presiones mayores. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de los diversos reactivos se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto final propuesto que se formará con la resina y el método de formación de este producto determina las propiedades. Las propiedades mecánicas incluyen tensión, flexión, impacto, fluencia, resistencia a la fractura (impacto y crecimiento lento de la fisura), pruebas de relajación y endurecimiento por tensión. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, estereorregularidad, ramificación de cadenas largas y reología del material fundido.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y dadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto y los dadores de electrones afectan la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos se minimiza porque los venenos influyen sobre las reacciones y las propiedades del producto.

Se puede emplear cualquier composición catalizadora capaz de producir una composición de PE en la producción de la composición de PE. Las composiciones catalizadoras típicas que se pueden emplear incluyen catalizadores con soporte de cromo, catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de metalloceno o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, una composición catalizadora para la producción de una composición de PE puede incluir al menos dos metallocenos que se seleccionan de modo que los polímeros producidos a partir de estos tengan dos pesos moleculares claramente diferentes. El primer metalloceno se puede usar para producir el componente HMW, y puede ser un metalloceno unido estrechamente por un puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metalloceno, que se puede usar para producir el componente LMW, generalmente carece de puente y es más receptivo a los reactivos de terminación de cadena, tales como hidrógeno, que el primer metalloceno. Los metallocenos se pueden combinar con un activador, un compuesto de alquil aluminio, un monómero olefínico y un comonómero olefínico para producir la poliolefina bimodal deseada. La actividad y la productividad del catalizador pueden ser relativamente altas. Como se usa en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado. Tales catalizadores se revelan en la Solicitud de Patente Estadounidense Serie Núm. 11/209.006, presentada el 22 de agosto de 2005 y titulada "Polimerization Catalysts and Process For Producing Bimodal Polymers In A Single Reactor", y la Solicitud de Patente Estadounidense Serie Núm. 11/208.077, presentada el 15 de septiembre de 2005 y titulada "Polimerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor".

En una realización, una composición catalizadora comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metalloceno tiene la fórmula:

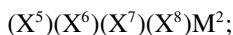


donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) se conectan por un grupo de unión en puente disustituido que comprende un átomo unido a (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo de unión en puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo de unión en puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o el segundo sustituyente del grupo de unión en puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo; (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo de unión en puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo de unión en puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

65

ES 2 360 244 T3

El segundo compuesto de metalloceno tiene la fórmula:



5 donde (X5) y (X6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente de (X5) y (X6) se selecciona independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, donde el grupo alquilo o el grupo alqueno está no sustituido o sustituido, teniendo cualquier sustituyente en (X5) y (X6) de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X7) y
10 (X8) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y M2 es Zr o Hf.

En una realización de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de 1:10 a 10:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de 1:5 a 5:1. De acuerdo con aun otros aspectos de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de 1:2 a 2:1.

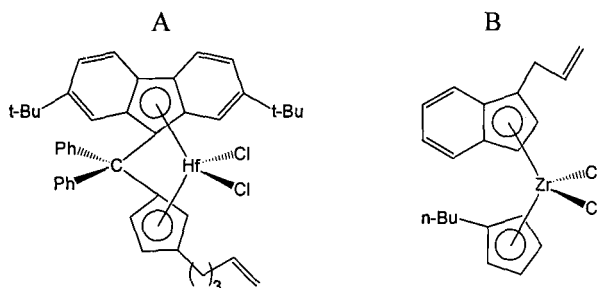
20 En una realización de la presente descripción, el activador puede un activador de óxido sólido en soporte, un óxido sólido tratado químicamente, un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, un aluminoxano, un aluminoxano con soporte, un compuesto iónico ionizable, un compuesto de organoboro o cualquier combinación de
25 los mismos. Los términos “óxido sólido tratado químicamente”, “activador de óxido sólido en soporte”, “activador ácido en soporte”, “activador en soporte”, “compuesto de óxido sólido tratado” y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente atractor de electrones, normalmente un anión, y que se calcina. El componente atractor de electrones es normalmente un compuesto fuente de aniones
30 atractores de electrones. En consecuencia, el compuesto óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones atractores de electrones. Normalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “activador en soporte” no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y tales componentes no se deben interpretar como un componente inerte de la composición catalizadora.

El compuesto de organoaluminio usado en la presente descripción puede tener la fórmula:



40 en la que (R3) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R3) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

45 En una realización, los catalizadores se eligen de compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como activador en soporte y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como cocatalizador.



Las composiciones de PE de esta descripción y/o la resina de PE base pueden incluir otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero sin limitación, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, auxiliares de procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. En una realización, la composición de PE comprende negro de humo. Tales aditivos se pueden usar en forma individual o en combinación y se pueden incluir en la composición de polímero antes, durante o después de la preparación de la composición de

ES 2 360 244 T3

PE como se describe en la presente memoria. En una realización, las composiciones descritas en la presente memoria comprenden menos de aproximadamente 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos. Tales aditivos se pueden añadir por medio de técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o formación del compuesto tal como durante la peletización o posterior procesamiento para dar un artículo final. Las composiciones de PE que se describen en la presente memoria se pueden transformar en diversos artículos que incluyen, pero sin limitación, recipientes domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, cañerías, geomembranas y revestimientos.

En una realización, la composición de PE de la presente descripción se emplea para fabricar una cañería por extrusión. La extrusión se refiere a un método para fabricar una cañería polimérica que comprende extruir el polímero o copolímero en un estado fundido a través de una matriz para enfriar y formar la cañería polimérica.

En los términos más simples, la extrusión de cañerías se realiza transportando pellets de polímeros sólidos a través de la acción de un tornillo giratorio seguido por la compactación y fusión de los pellets mediante la aplicación de calor y fuerzas de cizallamiento; la masa fundida del polímero homogéneo posteriormente se transporta a la matriz para formar finalmente el perfil deseado. Para la fabricación de las cañerías el extruido (masa fundida que sale de la matriz), que es de forma anular, posteriormente se moldea y enfría a través de una serie de tanques de vacío y enfriamiento con agua. Existen numerosas clases de alimentaciones en la extrusión de cañerías. La alimentación de polímero puede ser una resina de polietileno prepigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominadas “mezclas de Sal y Pimienta”). En Norteamérica, la alimentación más común para la extrusión de cañerías es la de las “mezclas de Sal y Pimienta”. En Europa y otras áreas del mundo, la alimentación más común para la extrusión de cañerías es la resina de polietileno pre-pigmentada. La alimentación se controla rígidamente para obtener el producto terminado apropiado (cañería) y las especificaciones del consumidor finales. En una realización de “mezcla de sal y pimienta”, el concentrado de color es una resina portadora de polietileno cargada con hasta 40 por ciento en peso de partículas de negro de humo; este concentrado se introduce para mantener aproximadamente una concentración de 2,5 por ciento en peso de negro de humo en la cañería final.

La alimentación posteriormente se incorpora en una extrusora. El sistema extrusor más común para la producción de cañerías es una extrusora de un solo tornillo. El propósito de la extrusora es fundir, transportar y homogeneizar los pellets de polietileno. Las temperaturas de extrusión normalmente varían de 170°C a 260°C de acuerdo con el diseño del tornillo de la extrusora y las propiedades de flujo del polietileno.

Posteriormente el polímero fundido se pasa a través de una matriz anular para moldear el fundido. El polímero fundido, en forma de anillo, usualmente se fuerza posteriormente a través de un tanque de moldeado o formación a la vez que se enfría simultáneamente desde el exterior usando un spray de agua. Si bien el diámetro de la cañería es una consecuencia directa de la matriz y las dimensiones del manguito a medida, el espesor de la pared de la cañería depende de la abertura de la matriz y también de la velocidad de extracción empleada.

A continuación, la cañería se enfría y se solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se logra por el uso de varios tanques de agua en que la cañería externa se sumerge o el agua se pulveriza en el exterior de la cañería. La cañería se enfría desde la superficie exterior a la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores de la cañería pueden permanecer calientes durante un período de tiempo largo, ya que el polietileno es un mal conductor del calor. Finalmente, la cañería se graba y bobina o corta a medida.

En una realización, la cañería polimérica fabricada a partir de las composiciones de PE de la presente descripción exhibe propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia al crecimiento lento de la fisura, relación de estiramiento natural a la tensión (NDR) reducida, resistencia al crecimiento rápido de fisura y resistencia suficiente para garantizar la denominación PE100. La denominación PE100 se refiere a una calificación de la presión en la que la cañería tiene un valor de resistencia requerido mínimo (valor extrapolado de 50 años a 20°C; 97,5 de límite de predicción inferior) igual o mayor que 10,0 MPa. Dichas cañerías pueden exhibir las propiedades que se describen más adelante ya sea en forma individual o en combinación. Los métodos específicos para la determinación de estas propiedades se describen con más detalle en la presente memoria.

Cuando una cañería PE presurizada se somete a un impacto instantáneo e intenso, una fisura o defecto preexistente o iniciado consecuentemente puede propagarse en forma axial a velocidades por encima de 100 m/s. Tal evento se denomina propagación rápida de fisura o RCP. La prueba de estado estacionario en pequeña escala (S4) es una prueba estándar actual para medir la resistencia a la RCP. En la prueba S4, los especímenes de cañería son de siete diámetros de largo y se sellan en ambos extremos y se presurizan con aire. Normalmente, los especímenes de cañería se acondicionan externamente a la temperatura de ensayo, y posteriormente se mueven al anillo S4 para el ensayo. Un percutor de borde cincelado agudo impacta la cañería en un extremo e impulsa el crecimiento rápido de la fisura a través de la principal sección de la cañería. Mientras que la fisura se propaga, los tabiques de disco interno espaciados a lo largo de la extensión de la cañería suprimen la descompresión axial delante de este, de modo que la presión en la punta de la fisura es aproximadamente igual a la presión de ensayo durante la duración total del crecimiento de la fisura. Esto promueve el crecimiento de la fisura en estado estacionario. Además, en la prueba S4, una jaula de contención alrededor del espécimen impide el estallido de la cañería. Esto también limita el modo de falla en la propagación de la fisura en estado estacionario, mientras que se minimiza la ruptura transitoria dúctil. Los detalles y procedimientos de la prueba S4 se describen en la norma ISO 13477. La prueba se puede realizar a

ES 2 360 244 T3

una temperatura fija para determinar la presión crítica (P_c) requerida para sostener el RCP. En forma alternativa, se puede usar una serie de pruebas a una presión operativa determinada/fija (usualmente 500 kPa) y a varias temperaturas para medir la temperatura crítica (T_c) para que la RCP sea sostenida. En términos generales, la temperatura de una cañería debe ser inferior a un límite crítico incluso para la RCP iniciada. Una vez que la RCP se inicia, la presión dentro de la cañería debe exceder un valor crítico para sostener la propagación de la fisura en estado estacionario. En consecuencia, para una cañería, una T_c de S4 baja y P_c de S4 alta ayudarán a minimizar las fallas de la RCP.

Cuanto menor sea la temperatura crítica de S4, tanto mejor, ya que origina un intervalo de temperatura de uso final más amplio para la cañería. Una cañería fabricada con las composiciones de PE reveladas en la presente memoria, que tienen un diámetro externo nominal de 5 cm con una relación de diámetro estándar ($SDR = OD/t$, donde t = espesor de la pared) de aproximadamente 11, puede tener un valor de temperatura crítica determinado de acuerdo con ISO DIS 13477 (prueba S4) igual o menor que aproximadamente -10°C , alternativamente igual o menor que aproximadamente -13°C , alternativamente igual o menor que aproximadamente -16°C .

Una prueba de impacto de Charpy modificada, denominada prueba de impacto de Charpy con cuchilla entallada, ha surgido como un indicador útil de la resistencia a las fracturas RCP. Esta prueba modificada de Charpy se describe en detalle en ASTM F 2231. Esta prueba involucra medir la energía de impacto con una placa rectangular moldeada fina (con una cuchilla entallada) que es impactada con un péndulo oscilante. Esta prueba se puede realizar a temperaturas múltiples, lo que permite determinar la temperatura a la que el modo de falla cambia de dúctil a frágil. Los resultados de esta prueba son los siguientes: (i) energía de impacto (en Joules) a temperatura ambiente y (ii) la menor temperatura a la que la falla fue claramente dúctil (ruptura bisagra con una energía de impacto $> 0,15$ J); por conveniencia, esta temperatura se denominará T_{db} de Charpy. En términos generales, una energía de impacto a temperatura ambiente superior y una T_{db} de Charpy menor significa que la cañería subsiguiente tendrá mejor resistencia a la RCP.

Las composiciones de PE reveladas en la presente memoria pueden tener una T_{db} de Charpy menor que aproximadamente -15°C y una energía de impacto a temperatura ambiente mayor que aproximadamente 0,7 J; en forma alternativa, la T_{db} de Charpy puede ser menor que aproximadamente -20°C y la energía de impacto a temperatura ambiente mayor que aproximadamente 0,8 J; o en forma alternativa, la T_{db} de Charpy puede ser menor que aproximadamente -25°C y la energía de impacto a temperatura ambiente mayor que aproximadamente 0,85 J.

Las cañerías HDPE usadas para el transporte de gas están bajo presión durante su servicio útil. A menudo, las fluctuaciones de la presión convierten la carga en dinámica. En consecuencia, es importante establecer la máxima carga que tal cañería puede resistir sin deformación y daño durante la vida útil esperada (normalmente, muchas décadas). La resistencia del diseño y la vida de servicio útil de las cañerías HDPE se estiman normalmente realizando pruebas de ruptura de fluencia a múltiples temperaturas. En esta prueba (ASTM D 1598), la cañería de interés se somete a una determinada presión hidrostática (expresada como tensión circunferencial) y se registra el tiempo que demanda la falla; la falla se define como una pérdida continua de presión (filtración) desde el interior de la cañería. Normalmente, se construye un gráfico log-log de la tensión circunferencial *versus* el tiempo que demanda la falla y se extrapola a un tiempo de vida deseado. La tensión circunferencial correspondiente a un tiempo y temperatura deseados proveniente del gráfico mencionado anteriormente se usa como tensión del diseño (después de la aplicación de un factor de seguridad apropiado) para la aplicación de interés.

A fin de predecir la resistencia y durabilidad del diseño de tales cañerías de presión, se realiza una prueba acelerada a temperaturas elevadas. En otras palabras, para una cañería y nivel de tensión circunferencial dados, la falla ocurre a tiempos más cortos con temperaturas crecientes. El procedimiento general para estimar la resistencia y durabilidad del diseño de las cañerías HDPE requiere los datos de falla de ruptura de fluencia distribuidos uniformemente durante un período de tiempo a la temperatura de uso final (usualmente temperatura ambiente) y a dos o tres temperaturas más altas (normalmente en el intervalo 40 - 80°C). Posteriormente, se aplican los principios de superposición tiempo-temperatura a los datos; esto permite extrapolar en forma razonable los datos de falla a temperatura ambiente a algunas décadas.

La resistencia del diseño de una cañería de plástico a menudo se denomina resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS) o resistencia requerida mínima (MRS). LTHS, estimada mediante ASTM D 2837 (norma de USA), es la resistencia a la tensión estimada en la pared de una cañería en la orientación circunferencial, que cuando se aplica en forma continua, causará la falla de la cañería en 100.000 horas. La MRS de una cañería, estimada mediante la norma ISO 9080, es el equivalente funcional de la LTHS (con una vida deseada de 50 años) usado internacionalmente. La LTHS y/o la MRS de una cañería se usan para certificar las cañerías de gas de acuerdo con ASTM D 2513 y/o ISO 4437. En otras palabras, estos valores determinan la carga máxima que tales cañerías pueden soportar durante su utilización para el transporte de gas natural.

Un valor de MRS (valor de 50 años extrapolado a 20°C ; 97,5 límite predictivo inferior (LPL)) mayor que 10,0 MPa corresponde a la calificación de presión PE100. Una calificación de presión PE80 significa que la MRS fue mayor que 8,0 MPa y menor que 10,0 MPa. Sobre la base de la prueba de ruptura de fluencia limitada a 23°C , 60°C y 80°C , la MRS de una cañería (5 cm nominales de OD con una SDR de aproximadamente 11,0) de las composiciones de PE reveladas en la presente memoria se proyecta que será mayor que 10,0 MPa.

ES 2 360 244 T3

La mayor parte de las fallas de campo de las aplicaciones de cañerías de presión son atribuibles al crecimiento lento de la fisura (SCG). Esto ha llevado al desarrollo de muchas pruebas en escala de laboratorio, tales como la Pennsylvania Edge-Notch Tensile Test (PENT; ASTM F1473), para predecir la resistencia a SCG de varios polietilenos. En la prueba PENT, un espécimen de polietileno con muesca se somete a la fluencia por la aplicación de una carga de tensión constante a 80°C. La carga aplicada es tal que el estrés inicial es 2,4 MPa. El tiempo hasta la falla se registra e informa. Un tiempo hasta la falla más prolongado se correlaciona con una mayor resistencia al SCG. En términos generales, el aumento de la densidad de la resina reduce los tiempos de falla PENT. Las composiciones de PE de esta descripción exhiben tiempos de falla PENT de más 3000 horas, alternativamente de más de 4000 horas, alternativamente de más de 5000 horas, alternativamente de más de 6000 horas, alternativamente de más de 7000 horas.

El tiempo de prueba PENT se puede acortar por simple aumento de la carga inicial aplicada a fin de acelerar el proceso de fractura. Un PENT de “alta resistencia” se define como el tiempo hasta la falla para una carga inicial aplicada de 3,8 MPa (aumentada de 2,4 MPa prescritos en ASTM F1473) y geometría del espécimen sin cambios. Las composiciones de PE de esta descripción exhiben tiempos de falla PENT de alta resistencia de más de 7000 horas. Debido a que la densidad de las composiciones de PE de esta descripción es alta (> 0,952 g/cc), se considera que este es un resultado significativo. Para referencia, todos los polímeros calificados PE100 disponibles para el comercio, con una densidad menor que 0,951 g/cc, exhiben tiempos de falla PENT de alta resistencia considerablemente menores de 3000 horas.

Debido a que la mayoría de las fallas de campo de las aplicaciones de cañerías de presión (transporte de gas) son atribuibles a un modo de fractura frágil denominado SCG, a menudo se evalúa la resistencia al SCG de la cañería de presión. Un método para evaluar la resistencia al SCG es determinando la relación de estiramiento natural a la tensión (NDR de tensión) de la resina. Existe alguna evidencia de que la NDR de tensión se relaciona directamente con la resistencia al SCG del HDPE de modo que a menor NDR de tensión, mayor resistencia al SCG. Una descripción de la correlación de SCG a la NDR de tensión se puede hallar en: E. Laurent, *Comprehensive Evaluation of the Long-Term Mechanical Properties of PE100 Resin Meeting the Requirements of Modern Installation Techniques*, Plastic Pipes XI Proceedings of the International Conference, Woodhead Publishing Limited (2001); y en un artículo por L. Hubert, *et al* publicado en 2002 en el Journal of Applied Polymer Science, Volumen 84, página 2308.

La NDR de tensión se determina realizando experimentos de deformación por resistencia a la tensión estándares en especímenes de hueso de perro a una velocidad de deformación de 51 mm/min de acuerdo con ASTM D638. Con referencia a la Figura 1, se muestra una curva de deformación-tensión representativa en la que la deformación por tensión se grafica como porcentaje de deformación y la tensión se expresa como fuerza o carga (en lbf). Los puntos de inflexión 20, 40, 50 y 60 marcan puntos en los que ocurren transformaciones del comportamiento del material. Inicialmente, en condiciones de baja deformación se observa una región lineal 10. En esta región lineal 10 el material experimenta una tensión (F) directamente proporcional a la deformación aplicada (u) y el comportamiento del material se puede aproximar por la ley de Hooke (ecuación 2) siendo la constante de proporcionalidad el módulo elástico o de Young representado por Y:

$$F = Y u \quad (2)$$

También, en la región lineal 10, el comportamiento de deformación es aproximadamente elástico, es decir, la deformación del material retorna a cero cuando la carga aplicada se retira. La tensión en el punto en que el comportamiento del material cambia de elástico a plástico se conoce como tensión de fluencia. La aplicación de una carga más allá del punto de fluencia 20, produce una deformación del material (o plástica) permanente. Generalmente, el punto de fluencia 20 del polietileno es evidente como un máximo de las trazas de deformación por carga como se muestra en la Figura 1. Más allá del punto de fluencia, a medida que el espécimen se extiende en forma continua, el material exterior a la región del cuello del espécimen de hueso de perro es introducido en el cuello; la carga no cambia mucho durante este proceso de estricción y estirado. Este proceso de estricción/estirado continúa hasta que el espécimen encuentra el “endurecimiento por deformación” o punto 50 de la Figura 1. El comienzo del endurecimiento por deformación solo significa que cualquier deformación adicional del espécimen requiere una energía de entrada considerablemente mayor. Esto se evidencia en un aumento sustancial y drástico de la carga en la Figura 1. En otras palabras, el comienzo del endurecimiento por deformación 50 marca un período 90 cuando se requiere más tensión para obtener una deformación dada que la que se observa en la región previa de la curva. El porcentaje de deformación en el comienzo del endurecimiento por deformación se define como la NDR de tensión. La aplicación continua de carga al material finalmente originará la fractura del material en la tensión de ruptura y el punto de deformación 60.

Algunos polímeros no exhiben el comportamiento de endurecimiento por deformación distinto que se muestra en la Figura 1. En consecuencia, a fin de definir una NDR de tensión, primero se deben satisfacer primero los siguientes criterios: la resistencia de tensión a la ruptura es al menos 10% mayor que la de la resistencia a la tensión de fluencia ($\sigma_{brk} > 1,10 \cdot \sigma_y$). Los valores de la NDR de tensión informados en esta solicitud son el promedio de al menos cinco mediciones.

ES 2 360 244 T3

En una realización, las composiciones de PE de esta descripción tienen una NDR de tensión reducida en comparación con las composiciones de PE convencionales. Las composiciones de PE convencionales incluyen cualquier composición de PE usada para fabricar la cañería calificada de alta presión tal como la que se usa en la producción de la cañería denominada PE80 o PE100. Los ejemplos de tales composiciones de PE convencionales incluyen, sin limitación, polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK que es una resina de cañería de presión calificada PE100 bimodal disponible en el comercio de Dow Chemical Company o polietileno de alta densidad MARFLEX® HHM TR-480X que es una resina para cañería de presión calificada PE-80 disponible en el comercio de Chevron Phillips Chemical Company, LP.

En una realización, las composiciones de PE de la presente descripción tienen una NDR de tensión de menos de aproximadamente $14167\rho - 12958$, donde ρ es la densidad del polímero. En tal realización, la NDR de tensión se expresa en porcentaje de deformación y se determina de acuerdo con ASTM D 638 y la densidad del polímero está en unidades de g/cc y se determina de acuerdo con ASTM D 1505. La composición de PE de la presente descripción puede presentar una NDR de tensión menor o igual a una densidad de polímero mayor que una composición de PE convencional.

En otra realización, las composiciones de PE de la presente descripción tienen una NDR de tensión de menos de aproximadamente $25\sigma_y - 130$, donde σ_y es la tensión de fluencia de la composición. En tal realización, la NDR de tensión se expresa en porcentaje de deformación y se determina de acuerdo con ASTM D 638 y la tensión de fluencia está en unidades de MPa y se determina de acuerdo con ASTM D638. La composición de PE de esta descripción puede presentar una NDR de tensión menor o equivalente a una mayor tensión de fluencia que una composición de PE convencional.

Ejemplos

Habiéndose descrito la invención en general, los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se considera que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones de ninguna manera.

Ejemplo 1

Se impregnó alúmina A, de W. R. Grace Company, hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía una superficie de aproximadamente 330 m²/gramo y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 cc/gramo. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual al 20% de la alúmina inicial. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio se calculó a partir del volumen de poro total de la muestra inicial (es decir, 2,6 ml de agua por cada gramo de alúmina tratada). En consecuencia, se empleó una solución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por ml de agua. La arena húmeda resultante se secó en una estufa de vacío durante la noche a 120°C y posteriormente se tamizó a través de un tamiz de malla 35. Finalmente, el material se activó en una corriente de fluidificación de aire seco a 550°C durante 3 horas, en el caso de las muestras en escala de laboratorio, o 6 horas para las muestras más grandes de la planta piloto. Las muestras posteriormente se conservaron bajo atmósfera de nitrógeno.

Las composiciones de PE de la Tabla 1 de esta descripción se produjeron en un reactor de bucle en suspensión de 103,3 litros (27,3 galones). Las operaciones de polimerización se realizaron en las condiciones del proceso continuo de formación de partículas en un reactor de bucle poniendo en contacto un catalizador de metaloceno en isobutano, trialquilaluminio y un activador sólido en un autoclave agitado de 0,5 L con salida continua al reactor de bucle.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. La solución de trialquilaluminio y el catalizador de metaloceno en isobutano se incorporaron como corrientes separadas en una T corriente arriba del autoclave donde se pusieron en contacto entre sí. El activador sólido se lavó con isobutano en una T entre la T mencionada anteriormente y el autoclave, poniendo en contacto la mezcla de trialquilaluminio/metalocenos junto antes de entrar al autoclave. La corriente de isobutano usada para el transporte del activador sólido en el autoclave se ajustó a una velocidad que originaría un tiempo de residencia de aproximadamente 14-16 minutos en el autoclave. El flujo total proveniente del autoclave posteriormente ingresó en el reactor de bucle.

El etileno usado fue un etileno de grado polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation), que se purificó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno usado fue 1-hexeno de grado polimerización (obtenido de Chevron Chemicals Company) que se purificó con purga de nitrógeno y conservación sobre un tamiz molecular 13-X activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15,2 cm diámetro lleno de líquido, que tenía un volumen de 103,3 litros (27,3 galones). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de peso molecular bajo del producto polimérico. El isobutano fue un isobutano de grado polimerización (obtenido de ConocoPhillips Company, Borger, Texas) que se purificó por destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno.

ES 2 360 244 T3

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de alrededor de 4 MPa (580 psi) y una temperatura de aproximadamente 95°C (203°F) como se indica en la Tabla 1. Asimismo, el reactor se operó para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1,1 horas. El activador sólido se añadió mediante un alimentador de retención circulante de 0,35 ml y se incorporó al autoclave de 0,5 litro como se describió anteriormente. Las concentraciones de metalloceno en el reactor estaban en el intervalo de aproximadamente 3,27 a 3,58 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se extrajo del reactor a razón de aproximadamente 9,9 kg por hora y se recuperó en una cámara de vaporización. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80°C (140-176°F).

El cocatalizador (TIBA) se añadió en una concentración en el intervalo de aproximadamente 110 a 201 partes por millón del diluyente en el reactor de polimerización. Para evitar el desarrollo de estática del reactor, se añadió usualmente una pequeña cantidad de mejorador de la conductividad STADIS 450 (menor de 5 ppm en peso del diluyente), que es un agente antiestático disponible comercialmente de Octelstarreon LLC. Los sistemas catalizadores usados se describieron previamente y se representan con las estructuras A y B.

TABLA 1

Operación Núm.	1	2	3	4
Activador-Soporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metalloceno	A + B	A + B	A + B	A + B
Metalloceno al reactor (ppm)	2,51 + 1,07	2,25 + 1,02	2,37 + 1,06	2,51 + 1,05
Tiempo de residencia en autoclave (Min)	15,57	14,68	14,37	14,17
Tipo de cocatalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Cocatalizador (precontacto + reactor) (ppm)	20,02 + 181,48	19 + 168,5	20,02 + 174,5	19,69 + 89,5
Temp Rx (°C)	95	95	95	95
Etileno (% en moles)	15,15	13,93	14,42	15,12
H ₂ (g/hr)	2,72	3,63	3,63	3,63
C2= velocidad de	13,44	13,43	13,40	13,43

ES 2 360 244 T3

Operación Núm.	1	2	3	4
alimentación (kg/hr)				
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/hr)	0,25	0,27	0,27	0,27
Caudal total de iC4 (kg/hr)	26,9	27,91	27,28	27,27
Conc. de sólidos, % en peso	24,63	24,22	24,23	24,3
Producción del polímero (kg/hr)	10,20	10,29	10,13	10,17
Densidad (pellets)(g/cc)	0,954	0,951	0,952	0,953
Mw/1000	346	279	278	286
Mw/Mn	30,5	35,1	31,4	33,4

Ejemplo 2

La fracción de peso diferencial MWD se determinó para las composiciones de PE preparadas en las condiciones especificadas en la Tabla 1 y se muestran en la Figura 2, respectivamente. Las cifras demuestran que las composiciones de PE resultantes tienen dos picos correspondientes a una composición de PE bimodal.

Ejemplo 3

Las propiedades mecánicas seleccionadas de las composiciones de PE de la presente descripción (Tabla 1), junto con algunas resinas HDPE de calidad cañería para alta presión disponibles en el comercio, se enumeran en la Tabla 2. Las NDR de tensión de las composiciones de PE de la presente descripción se determinaron en función de su densidad, tensión de fluencia y HLMI. En todos los casos las pruebas de tensión de las composiciones de PE (moldeado por compresión por enfriamiento lento a partir del estado fundido) se realizaron usando especímenes cortados con matriz ASTM de Tipo IV usando un probador de tensión Instron. Las pruebas a temperatura ambiente se realizaron de acuerdo con ASTM D 638-00 usando una velocidad del cabezal de 51 mm/min.

ES 2 360 244 T3

TABLA 2

Identif. de la Resina	Densidad (g/cc)	Resistencia a la tensión de fluencia (MPa)	Resistencia de tensión a la ruptura (MPa)	NDR de tensión (porcentaje de deformación)	Energía de impacto de Charpy a 23 °C (J)	T _{db} de Charpy (°C)	PENT (h)	PENT de alta resistencia (h)
TR480X	0,943	22,9	31,0	569,9				
HiD9346	0,946	23,7	31,8	617,1	0,34	-20	~1000	~450
H516	0,950	25,5	40,0	549,1	1,90	-35	~ 3000	~500
DOW-2490	0,949	25,8	37,1	531,0	1,70	-35	~ 5000	~ 2200
Operación de la invención 1	0,954	27,0	32,3	512,4	1,28	-35	> 7000	> 7000
Operación de la invención 2	0,951	26,3	36,3	483,1	1,33	-35	> 7000	> 7000
Operación de la invención 3	0,952	26,5	37,7	493,1	1,20	-35	> 7000	> 7000
Operación de la invención 4	0,953	27,1	34,1	507,3	1,08	-30	> 7000	> 7000

Las composiciones de PE de la presente descripción (Tabla 1) se denominan “polímeros de la invención” en las Figuras 3 y 4. Estas composiciones de PE se comparan con otras resinas usadas en la fabricación de cañería polimérica calificada para alta presión, que son: resinas bimodales PBTF, una serie de resinas de desarrollo de polietileno bimodal usadas para fabricar cañerías calificadas PE100 que se revelan en la Solicitud de Patente Estadounidense titulada “Multimodal Polyethylene Compositions and Pipe made from Same”, Expediente de Abogado Número 4081-08400, que se incorpora en la presente memoria en su totalidad; polietileno de alta densidad MARFLEX[®] HHM TR-480X y polietileno de alta densidad MARLEX[®] 9346, que son resinas para cañerías calificadas para alta presión PE80 disponibles en el comercio de Chevron Phillips Chemical; H524 y H525 son HDPEs en desarrollo de Chevron Phillips Chemical, que son resinas para cañerías calificadas para alta presión PE100 y PE80, respectivamente; compuesto de polietileno de alta densidad MARLEX[®] H516B, que es una resina PE100 bimodal para cañerías calificadas para alta presión disponible en el comercio de Chevron Phillips Chemical; polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK, que es una resina PE100 bimodal para cañerías calificadas para alta presión, disponible en el comercio de Dow Chemical Company; HDPE XT10N, que es una resina bimodal de alto peso molecular para cañerías, disponible en el comercio de TOTAL Petrochemicals Inc.; y polietileno de alta densidad ELTEX TUB121N3000, que es calificada PE100 para cañerías, que es una resina de polietileno disponible en el comercio de BP Solvay.

La NDR de tensión de las resinas se grafican en función de la densidad de la resina, Figura 3, y en función de la tensión de fluencia de la resina, Figura 4. En las Figuras 3 y 4, la NDR de tensión cuando se grafica en función de la densidad y tensión de fluencia muestra tres grupos de datos. El primer grupo comprende polietileno de alta densidad MARFLEX[®] HHM TR-480X, polietileno de alta densidad MARLEX[®] 9346 y H525 que muestran la menor resistencia al SCG y en consecuencia la mayor NDR de tensión en comparación con las otras resinas ensayadas. Este resultado no fue sorprendente considerando que el Grupo 1 consiste en los grados de resina PE80 de rendimiento medio. El segundo grupo comprende resinas bimodales PBTF, H524, un HDPE en desarrollo de Chevron Phillips Chemical, el compuesto de polietileno de alta densidad MARLEX[®] H516B, el polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK, HDPE XT10N y el polietileno de alta densidad para cañerías ELTEX TUB121N3000. El grupo 2 es una colección de resinas PE100 que exhiben una excelente resistencia al SCG. De hecho, el Grupo 2 comprende los mejores rendimientos en términos de resistencia al SCG entre todas las resinas para cañerías de alta presión disponibles en el comercio. Sin embargo, el tercer grupo que consiste en las composiciones de PE de la presente descripción y que se indican como “polímeros de la invención”, exhibe una resistencia al SCG que muestra la menor NDR de tensión para las densidades y la tensión de fluencia dadas, lo que los hace considerablemente superiores con respecto a la resistencia al SCG de las resinas PE100 de alto rendimiento del Grupo 2.

Sin mayor elaboración, se considera que los expertos en la técnica, usando la descripción de la presente memoria, pueden utilizar la presente invención en su alcance más completo. Si bien se han mostrado y descrito los aspectos de la

ES 2 360 244 T3

invención preferidos, los expertos en la técnica pueden realizar modificaciones a los mismos sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la invención. Las realizaciones y los ejemplos descritos en la presente memoria son solo ejemplos, y no pretenden ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención reveladas en la presente memoria son posibles y están dentro del alcance de la invención. Cuando los intervalos numéricos o las limitaciones se indican expresamente, se debe entender que tales intervalos o limitaciones expresadas incluyen intervalos o limitaciones iterativas de similar magnitud que se incluyen en los intervalos o limitaciones expresamente indicados (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término “opcionalmente” con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se considera que significa que el elemento del tema se requiere, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas están incluidas en el alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc., se debe considerar que proporciona respaldo a términos más estrictos tales como: que consisten en, que consisten esencialmente en, compuesto sustancialmente de, etc.

Por consiguiente, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente sino que está limitado por las siguientes reivindicaciones, incluyendo este alcance todos los equivalentes del tema de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como realización de la presente invención. En consecuencia, las reivindicaciones son una descripción adicional y se suman a las realizaciones preferidas de la presente invención.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 360 244 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica de polietileno multimodal que comprende:

- 5 (a) una densidad igual o mayor que 0,947 g/cc;
- (b) un índice de fusión de carga alta, determinado de acuerdo con ASTM D1238, de 1 g/10 min a 30 g/10 min;
- 10 y
- (c) una relación de estiramiento natural a la tensión, determinada de acuerdo con ASTM D 638, menor que aproximadamente $14167\rho-12958$, donde ρ es la densidad (g/cc) de la composición,

15 donde la relación de estiramiento natural a la tensión es el porcentaje de tensión al comienzo del endurecimiento por deformación y donde la composición comprende una resistencia de tensión a la ruptura igual o mayor que 1,10 veces la resistencia a la tensión de fluencia de la composición.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un polímero de etileno.

20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un copolímero de etileno y un comonómero alfa-olefínico.

25 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, donde el comonómero alfa-olefínico comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, donde el polímero de etileno comprende un polímero multimodal.

30 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende un tiempo hasta la falla PENT (ASTM F1473) mayor que aproximadamente 1000 horas o una relación de estiramiento natural a la tensión menor que aproximadamente $25\sigma_y - 130$, donde σ_y es la resistencia a la tensión de fluencia de la composición o una temperatura crítica de propagación rápida de fisura S4 igual o menor que aproximadamente -1°C para una cañería SDR11 de 20,3 cm.

35 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una temperatura de transición dúctil a frágil de Charpy igual o menor que aproximadamente -25°C o una energía de impacto de Charpy con cuchilla entallada a 23°C mayor que aproximadamente 0,8 Joules de acuerdo con ASTM F2231.

40 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende menos de 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos totales.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el índice de fusión de carga alta es de 2 g/10 min a 25 g/10 min.

45 10. Una cañería fabricada con la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

Figura 1

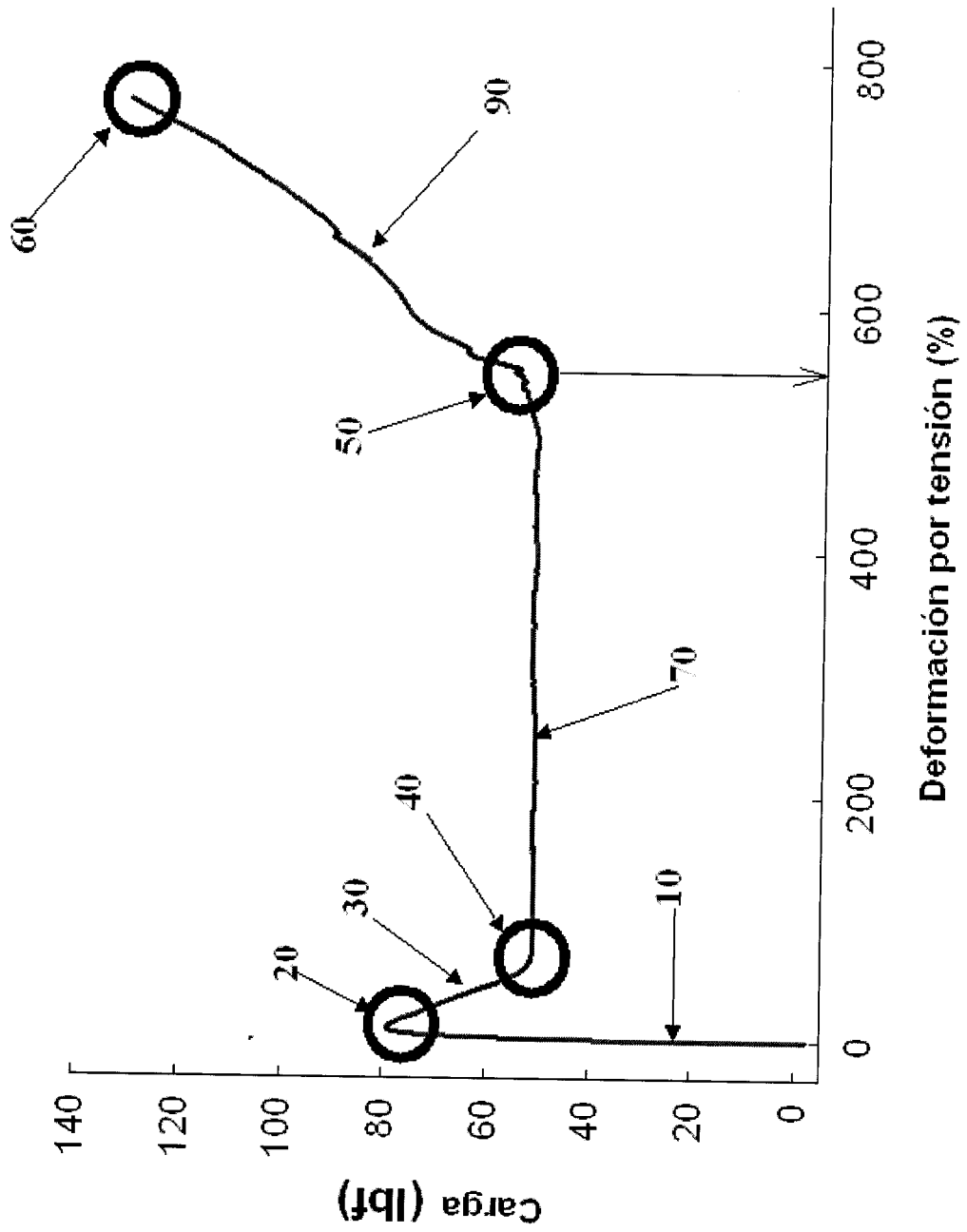
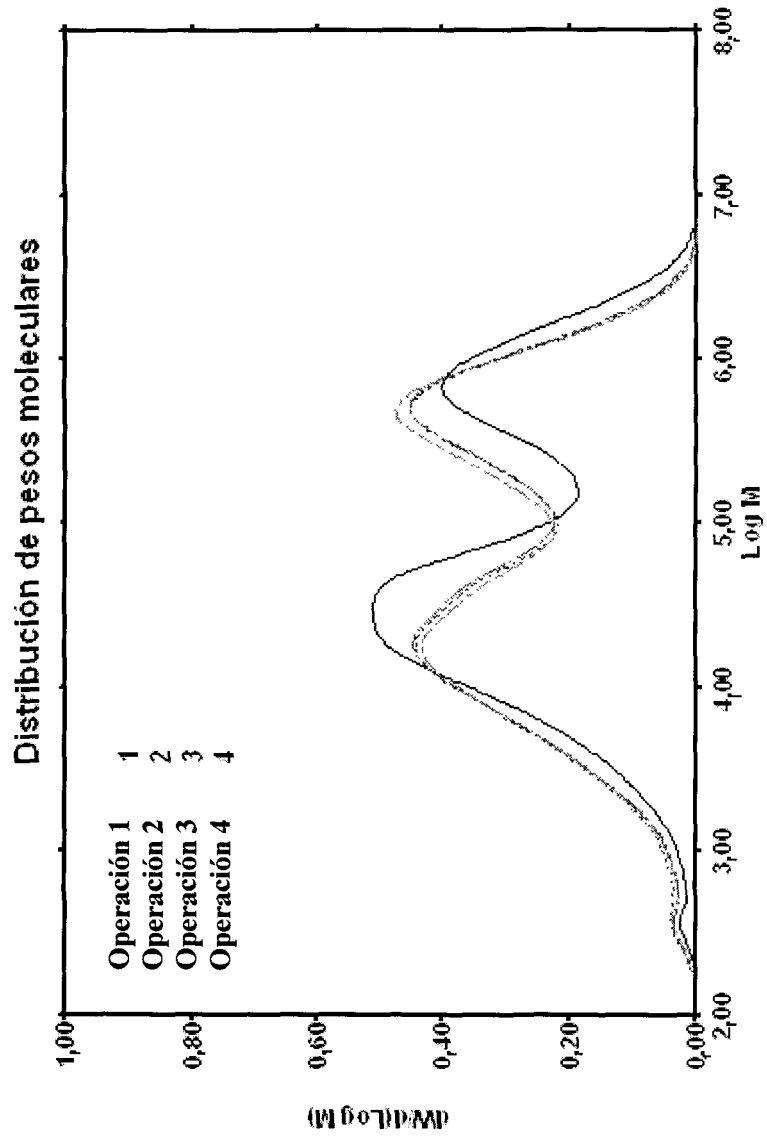


Figura 2



+ Resinas bimodales PBTF

- TR480 X
- ▼ HD9346
- H525
- ◇ H516
- ▲ DOW 2490
- H524,82-2-1600
- FINA XT-10N
- ▽ Solvay TUB121
-
- ◆

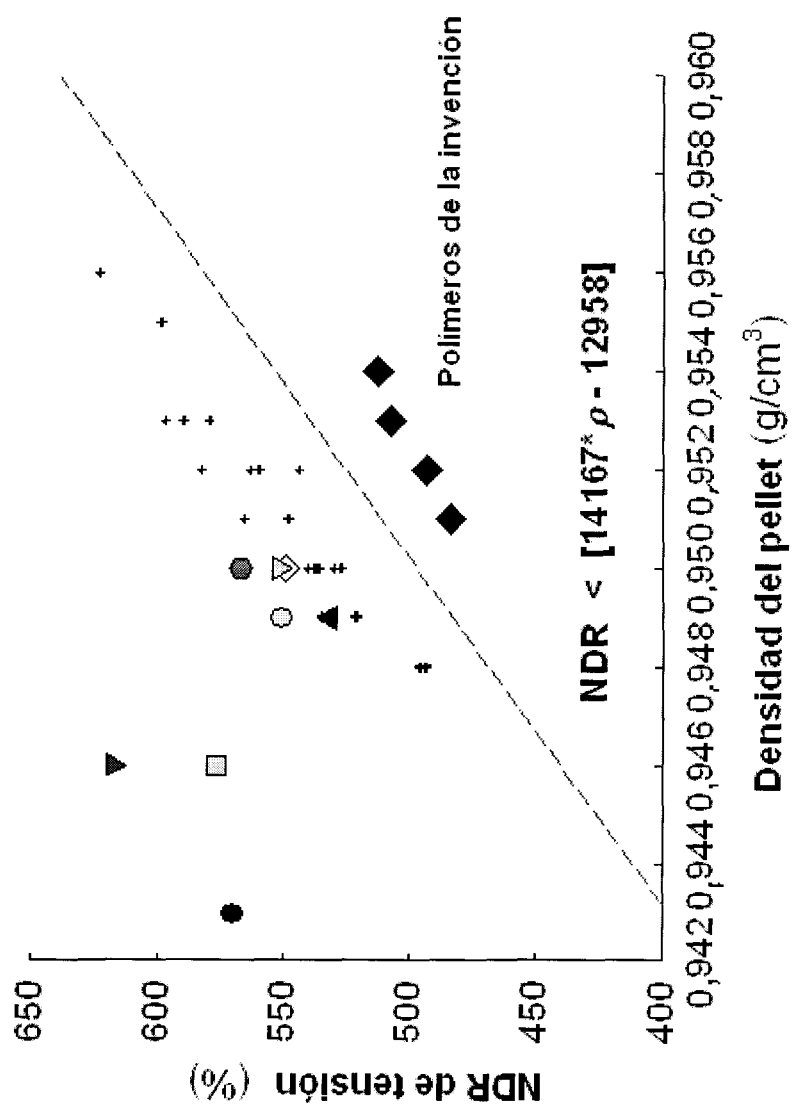


Figura 3

Figura 4

