



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 047**

51 Int. Cl.:
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07844438 .7**

96 Fecha de presentación : **19.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2158262**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Composiciones de polietileno, métodos para hacerlas, y artículos preparados a partir de ellas.**

30 Prioridad: **13.06.2007 US 943680 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.06.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Michie, William**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 047 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

Composiciones de polietileno, métodos para hacerlas, y artículos preparados a partir de ellas.

5 La presente invención proporciona películas formadas a partir de composiciones de polietileno, y artículos formados a partir de dichas películas.

10 Las composiciones de polietileno con una distribución de pesos moleculares (MWD) multimodal, por ejemplo una MWD bimodal, pueden ofrecer diferentes ventajas comparadas con los polietilenos u otras poliolefinas unimodales, en diferentes aplicaciones, incluyendo aplicaciones de películas, tuberías y cintas de riego por goteo y conducciones. Se describen algunas composiciones de polietilenos multimodales en las siguientes publicaciones internacionales: WO 03/020821; WO 03/102075; WO 97/29152; WO 00/01765; WO 00/18814; WO 01/02480; WO 01/25328; WO03/051937; WO03/033586; WO00/40620; patente de EE.UU. 6.248.831; publicaciones japonesas n° 2004-217802 (Resumen); 2004-231844 (Resumen); 2003-253063 (Resumen); 2003-128848 (Resumen); 08-134285 (Resumen); y EP0492656B1.

15 Las películas de polietileno deberían tener al menos las siguientes características: (1) buen impacto por caída de dardo, (2) buena resistencia al desgarro, y (3) excelente estabilización frente a la degradación térmica y oxidativa durante la fabricación, y aplicaciones de uso finales. Estas necesidades son particularmente pronunciadas en las aplicaciones de sacos de transporte, tales como sacos de transporte de alta resistencia. También es necesaria una resina de película de polietileno, que ofrezca una combinación equilibrada ventajosa de propiedades térmicas, mecánicas y de procesamiento. En particular, son necesarias resinas de películas que presenten un mejor equilibrio de las propiedades de capacidad de extrusión, estabilidad a las burbujas, caída de dardo, tracción y desgarro, y valoración del aspecto de la película (FAR, por sus siglas en inglés *Film Appearance Rating*), y que a la vez puedan ser extruidas satisfactoriamente a todas las velocidades de las boquillas requeridas en el comercio. Algunas de estas necesidades y otras se han satisfecho por la siguiente invención.

Compendio de la invención

30 La invención proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición, que comprende una mezcla, en la que dicha mezcla comprende un interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y un interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular, y

35 en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,922 g/cc a 0,929 g/cc, y un índice de fluidez de carga alta (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, y

40 en la que el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y

45 en la que la mezcla tiene un solo pico en un perfil de ATREF que eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en la que Mv es el peso molecular medio viscoso.

La invención también proporciona artículos, que comprenden cada uno al menos un componente formado a partir de una película de la invención como se describe en esta memoria.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 representa perfiles de ATREF-DV de varias mezclas y resinas competitivas.

Las Figuras 2-29, representa cada una un perfil de superposición de ATREF-DV para una mezcla o resina competitiva.

Descripción detallada de la invención

60 La invención proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición que comprende una mezcla de interpolímeros basados en etileno, en la que el comonomero y la distribución de pesos moleculares se ajustan para proporcionar una mezcla final, que presenta un solo pico en el perfil de ATREF que eluye por encima de 30°C, y que tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C. Aquí Mv es el peso molecular medio viscoso.

65 Las composiciones de la invención tienen varios usos potenciales, incluyendo, pero sin limitar, películas y láminas, como se ha descrito antes, y cintas para el riego por goteo para uso agrícola y geomembranas. Además, las composiciones de la invención se pueden modificar con azida para formar artículos fabricados, tales como geomembranas, con mejores resistencias al pandeo y SCG (crecimiento lento de fisura), frente a las resinas convencionales basadas en Cr.

ES 2 362 047 T3

Como se ha descrito antes, la invención proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición que comprende una mezcla, en la que dicha mezcla comprende un interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y un interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular, y

5 y en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero lineal, y preferiblemente un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,922 g/cc a 0,929 g/cc, y un índice de fluidez de carga alta (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, y en la que el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero lineal, y preferiblemente un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una
10 densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y

en la que la mezcla tiene un solo pico en un perfil de ATREF que eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en la que el Mv es el peso molecular
15 medio viscoso. En otra realización, la mezcla es una mezcla *in situ*.

En una realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad de 45 a 55 por ciento en peso, basado en la suma de pesos (fracción calculada en %) del interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular.
20

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.
25

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado, y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.
30

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,9229 g/cc a 0,9271 g/cc.

En otra realización, el CMv es menor que -0,0036. En otra realización, el CMv es menor que -0,0040. En otra
35 realización, el CMv es menor que -0,0090.

En otra realización, la composición tiene una densidad de 0,930 g/cc a 0,945 g/cc. En otra realización, la composición tiene una densidad menor que 0,945 g/cc. En otra realización, la composición tiene una densidad menor que, o igual a 0,942 g/cc.
40

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez (I2) de 10 g/10 min a 40 g/10 min. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez (I2) de 15 g/10 min a 35 g/10 min.

En otra realización, la composición tiene un índice de fluidez, I2, de 0,15 a 0,8 g/10 min, y una densidad mayor que 0,9375 g/cc. En otra realización, la composición tiene un índice de fluidez, I2, de 0,4 a 0,8 g/10 min.
45

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que 0,955 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que 0,954 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que 0,953 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que 0,950 g/cc. En algunas realizaciones, la densidad del componente de bajo peso molecular puede ser de hasta 0,957 g/cc.
50

En otra realización, la composición tiene un índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 0,5 g/10 min. En otra realización más, la composición tiene una relación de I21/I2 de 30 a 80. En una realización adicional, la composición tiene una relación de I21/I2 de 40 a 75 o de 45 a 75.
55

En otra realización, la mezcla tiene menos de 0,5 vinilos/1000 carbonos, preferiblemente menos de 0,4 vinilos/1000 carbonos, y más preferiblemente menos de 0,3 vinilos/1000 carbonos.
60

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene un valor g' de 1 o mayor.

En otra realización más, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en α -olefinas de C3 a C10. En una realización adicional más, la α -olefina es preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, e incluso más preferiblemente 1-hexeno.
65

ES 2 362 047 T3

En otra realización más, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en α -olefinas de C3 a C10. En una realización adicional más, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, e incluso más preferiblemente 1-hexeno.

En otra realización, la composición comprende además uno o más aditivos. En una realización adicional, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en aminas con impedimento estérico, fenoles con impedimento estérico, desactivadores de metales, absorbentes de luz UV, fosfitos y neutralizadores de ácidos, adyuvantes de procesamiento, y combinaciones de los mismos. En otra realización, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Irgafos 168, estearato de calcio, Dynamar FX 5911, y combinaciones de los mismos. En otra realización, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Doverphos 9228, estearato de calcio, Dynamar FX 5911, y combinaciones de los mismos. En otra realización, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en UV N30, Irganox 1330, Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, estearato de calcio, Dynamar FX 5911, y combinaciones de los mismos.

Una película de la invención se puede formar a partir de una composición que comprende una combinación de dos o más realizaciones como se describen en esta memoria.

En otra realización, la película es una película multicapa. En otra realización, la película es una película monocapa. En otra realización más, la película tiene un espesor de 0,051 mm a 1,270 mm, preferiblemente de 0,076 mm a 0,762 mm, y más preferiblemente de 0,102 mm a 0,508 mm. En otra realización, la película tiene un espesor de 0,025 mm a 2,54 mm.

En otra realización, una película de la invención se forma usando un procedimiento de película soplada. En otra realización, una película de la invención se forma usando un procedimiento de película colada.

La invención también proporciona una lámina que comprende al menos un componente formado a partir de una película de la invención como se describe en esta memoria. En una realización adicional, la película tiene un espesor de 0,051 mm a 5,080 mm, preferiblemente de 0,254 mm a 3,810 mm, y más preferiblemente de 0,508 mm a 2,540 mm. En otra realización, la lámina tiene un espesor de 0,051 mm a 12,700 mm.

En otra realización, la lámina se forma usando un procedimiento de película soplada. En otra realización, la lámina se forma usando un procedimiento de película colada.

En otra realización, la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf, en la dirección de la máquina (MD), mayor que, o igual a 3,9 g/ μ m, preferiblemente mayor que, o igual a 4,7 g/ μ m, y más preferiblemente mayor que, o igual a 5,5 g/ μ m.

En otra realización, la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf, en la dirección transversal (TD), mayor que, o igual a 8,7 g/ μ m, preferiblemente mayor que, o igual a 9,4 g/ μ m, y más preferiblemente mayor que, o igual a 10,2 g/ μ m.

En otra realización, la película tiene un impacto por caída de dardo normalizado (escala B) mayor que, o igual a 60 gramos, preferiblemente mayor que, o igual a 80 gramos, y más preferiblemente mayor que, o igual a 100 gramos.

Una película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en esta memoria.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una película de la invención. En una realización, el artículo es un saco de transporte. En otra realización, el artículo es una geomembrana. En otra realización, el artículo es una cinta de goteo (por ejemplo una cinta para agricultura).

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en esta memoria.

Composición polimérica

Como se ha descrito antes, las composiciones de la invención comprenden una mezcla que contiene un interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y un interpolímero basado en polietileno de bajo peso molecular. A continuación se describen características adicionales de estos componentes.

El componente de alto peso molecular (HMW)

El interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene una densidad mayor que, o igual a 0,922 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a 0,9225 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a 0,923 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene una densidad menor que, o igual a 0,929

ES 2 362 047 T3

g/cc, preferiblemente menor que, o igual a 0,928 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a 0,927 g/cc. En otra realización, la densidad del interpolímero basado en etileno de alto peso molecular está en el intervalo de 0,922 a 0,928 g/cc, y preferiblemente en el intervalo de 0,9229 a 0,9271 g/cc.

5 El interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene un índice de fluidez de carga alta, I21, (190°C, peso de 21,6 kg, ASTM 1238-03) mayor que, o igual a 0,20, preferiblemente mayor que, o igual a 0,25, y más preferiblemente mayor que, o igual a 0,30 (unidades de gramo por 10 minutos). En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene un índice de fluidez de carga alta, I21 menor que, o igual a 1,0, preferiblemente menor que, o igual a 0,9, y más preferiblemente menor que, o igual a 0,8. En otra realización más, el
10 I21 está en el intervalo de 0,20 a 1,0 gramo por 10 minutos, y preferiblemente de 0,25 a aproximadamente 1,0 gramos por 10 minutos.

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, una α -olefina C4-C20, y más preferiblemente
15 una α -olefina C4-C12, e incluso más preferiblemente una α -olefina C4-C8 y lo más preferiblemente una α -olefina C6-C8.

El término "Interpolímero", como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que tiene polimerizados en el mismo o menos dos monómeros. Incluye, por ejemplo, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Como se ha
20 descrito antes, se incluye en particular un polímero preparado por polimerización de etileno con al menos un comonómero, normalmente una alfa-olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20), o de 4 a 20 átomos de carbono (C4-C20), o de 4 a 12 átomos de carbono (C4-C12) o de 4 a 8 átomos de carbono (C4-C8), o de 6 a 8 átomos de carbono (C6-C8). Las α -olefinas incluyen, pero sin limitar, propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno,
25 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas en especial incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. La α -olefina es convenientemente una α -olefina C3-C10, y más convenientemente una α -olefina C3-C8, y lo más convenientemente una α -olefina C6-C8.

Los interpolímeros incluyen copolímeros de etileno/buteno (EB), etileno/hexeno-1 (EH), copolímeros de etileno/octeno-1 (EO), interpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno modificados (EAODM) tales como interpolímeros de etileno/propileno/dieno modificados (EPDM) y terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de EB, EH y EO y lo más preferiblemente copolímeros de EH y EO.

En una realización preferida, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/1-hexeno. En una realización adicional, el copolímero de etileno/1-hexeno tiene una relación de hexeno/etileno (C6/C2) de 0,03:1 a 0,105:1. En una realización adicional más, el copolímero de etileno/1-hexeno tiene una relación de hidrógeno/etileno (H2/C2) de 0,01 a 0,09. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular tiene una g' de 1 que significa un polímero lineal.

40 El componente de alto peso molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en esta memoria.

El componente de bajo peso molecular (LMW)

45 El interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad mayor que, o igual a 0,940 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a 0,942 g/cc, y más preferiblemente mayor o igual que 0,945 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tienen una densidad menor o igual que 0,957 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a 0,955 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que, o igual a 0,953 g/cc. En otra realización, la densidad está en el intervalo de
50 0,940 a 0,955 g/cc, y preferiblemente de 0,946 a 0,955 g/cc.

El interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez, I2, (190°C, peso de 2,16 kg, ASTM 1238-03) mayor que, o igual a 6, preferiblemente mayor que, o igual a 7, y más preferiblemente mayor que, o igual a 8 (unidades de gramo por 10 minutos). En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez, I2, menor que, o igual a 50, preferiblemente menor que, o igual a 47, y más preferiblemente menor que, o igual a 45. En otra realización, el índice de fluidez está en el intervalo de 6 a 50 gramos por 10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 8 a 47 gramos por 10 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 45 gramos por 10 minutos, e incluso más preferiblemente de 15 a 25 gramos por 10 minutos.

60 En otra realización más, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En otra realización, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, preferiblemente una α -olefina C4-C20, y más preferiblemente una α -olefina C4-C12, e incluso más preferiblemente una α -olefina C4-C8 y lo más preferiblemente una α -olefina C6-C8. Las α -olefinas incluyen, pero sin limitar, propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas en especial incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. La α -olefina es convenientemente una α -olefina C3-C8, y más convenientemente una α -olefina C4-C8, y lo más convenientemente una α -olefina C6-C8.

ES 2 362 047 T3

Los interpolímeros incluyen copolímeros de etileno/buteno-1 (EB), etileno/hexeno-1 (EH), copolímeros de etileno/octeno-1 (EO), interpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno modificados (EAODM) tales como interpolímeros de etileno/propileno/dieno modificados (EPDM) y terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de EB, EH y EO y los copolímeros más preferidos son de EH y EO.

En una realización preferida, el componente de bajo peso molecular es un copolímero de etileno/1-hexeno. En una realización adicional, el copolímero de etileno/1-hexeno tiene una relación de hexano/etileno (C6/C2) de 0,01 a 0,065. En una realización adicional más, el copolímero de etileno/1-hexeno tiene una relación de hidrógeno/etileno (H2/C2) de 0,1 a 1,0. El componente de LMW es un polímero lineal.

El componente de bajo peso molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en esta memoria.

En una realización preferida, el componente de LMW se determina trabajando con un conjunto conocido de condiciones del reactor para producir el índice de fluidez y la densidad del componente deseados. Estas condiciones se determinan produciendo este producto solo para determinar la temperatura del reactor adecuada, y las relaciones de H2/C2 y C6/C2, las cuales se usan después cuando se trabaja con el componente de LMW, como segundo reactor en serie, para producir el índice de fluidez y la densidad deseados.

Un procedimiento preferido para producir el componente de LMW solo, es el siguiente. Se copolimeriza etileno con 1-hexeno en un reactor de lecho fluidizado. La polimerización se lleva a cabo de forma continua después de alcanzar el equilibrio, en las condiciones respectivas, como se expone en las siguientes tablas (véase las Tablas 1A y 1B). La polimerización se inicia por alimentación continua del catalizador y cocatalizador en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, completan la presión restante en los reactores. Después, con estos datos se podría desarrollar un modelo y usarlo para controlar este segundo componente del reactor.

TABLA 1A

Condiciones de reacción

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Temp. °C	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Presión, MPa	2,75	2,74	2,75	2,75	2,06	2,06	2,06
Presión parcial de C2, MPa	0,620	0,620	0,620	0,620	0,505	0,507	0,361
Relación molar H2/C2	0,60	0,40	0,90	0,83	0,600	0,614	0,584
Relación molar C4/C2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Relación molar C6/C2	0,033	0,034	0,031	0,032	0,033	0,020	0,060
IC 5%	0,867	0,820	0,860	0,842	0,283	0,329	0,383
Velocidad de alimentación del cat. µl/h	4,8	3,5	5,4	5,4	3	3	3
Cocatalizador	TEAL 2,5%						
Velocidad de alimentación del cocat, cc/h	210	183	231	210	128	130	134
Velocidad de producción, Kg/h	12,85	12,85	11,17	12,03	11,35	11,30	11,30
Peso del lecho, Kg	38,00	38,00	37,82	37,73	30,15	30,33	30,24
FBD (Kg/m ³)	211,46	195,44	232,29	227,48	190,64	189,04	187,43
Volumen del lecho, (m ³)	0,18	0,20	0,16	0,17	0,16	0,16	0,16
Tiempo de permanencia, h	3,0	3,0	3,4	3,1	2,7	2,7	2,7
RET, (Kg/h.m ³)	72,09	65,68	68,89	72,09	72,09	70,49	70,49

ES 2 362 047 T3

TABLA 1B

Propiedades de la Resina

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
índice de fluidez, dg/min I2	21,3	7,4	65,6	48,5	19,73	17,80	22,93
índice de fluidez, dg/min I5	61,0	21,1	187,1	137,9	56,6	51,2	66,0
índice de fluidez, dg/min I21	548	182	1688	1238	517	461	604
Densidad, g/cc	0,9508	0,9474	0,9535	0,9525	0,9497	0,9537	0,9418
MFR (I21/I2)	25,7	24,6	25,7	25,5	26,2	25,9	26,3
MFR (I21/I5)	9,0	8,6	9,0	9,0	9,1	9,0	9,2
Ti residual, ppm	1,74	1,42	2,14	2,18	2,36	2,34	3,28
Al residual, ppm	57,0	48,5	59,1	62,0	74,0	110,0	71,0
Al/Ti molar	58,6	61,0	49,6	50,1	0,721	83,0	38,8
Densidad aparente, g/cm ³	0,356	0,306	0,388	0,378	0,356	0,360	0,348
APS, cm	0,058	0,071	0,053	0,053	0,058	0,066	0,048
Finos, % en peso malla 120 LT	2,40	1,06	2,20	2,93	2,04	1,80	4,52

Interpolímeros basados en etileno lineal

Como se ha descrito antes, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular son cada uno un interpolímero basado en etileno lineal y preferiblemente un interpolímero basado en etileno lineal ramificado heterogéneamente o lineal ramificado homogéneamente. La expresión "interpolímero basado en etileno lineal", como se usa en esta memoria, se refiere a un interpolímero que carece de ramificaciones de cadena larga, o carece de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga, determinado por técnicas conocidas en la materia, tales como espectrometría de RMN (por ejemplo RMN de ¹³C como describen Randall, Rev. *Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), pág. 285-293, incorporado en esta memoria por referencia). Los interpolímeros ramificados de cadena larga se describen en las patentes de EE.UU. n° 5.272.236 y 5.278.272. Como es conocido en la técnica, los interpolímeros lineales homogéneamente ramificados y lineales heterogéneamente ramificados tienen ramificaciones de cadena corta debido a la incorporación del comonomero en la cadena de polímero en crecimiento.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero (o interpolímero) de etileno/ α -olefina, en el cual el comonomero de α -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada y todas las moléculas de polímero tienen sustancialmente la misma relación de etileno a comonomero. Estos interpolímeros se preparan normalmente usando un sistema catalítico de metaloceno.

Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son interpolímeros de etileno que carecen de ramificaciones de cadena larga (o cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), pero presentan ramificaciones de cadena corta, obtenidas del comonomero polimerizado en el interpolímero, y en las que el comonomero está distribuido homogéneamente tanto en la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, como es el caso de los polímeros de polietileno de baja densidad lineales o los polímeros de polietileno de alta densidad lineales, preparados usando procedimientos de polimerización de distribución uniforme de ramificaciones, como describe, por ejemplo, Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992.

Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMERTM suministrados por Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACTTM y EXCEEDTM suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

En una realización preferida, el interpolímero basado en etileno es un interpolímero de etileno lineal heterogéneamente ramificado. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados incluyen, pero sin limitar, interpolímeros de etileno y una o más α -olefinas de C₃ a C₈. Los interpolímeros de etileno heterogéneamente ramificados pueden prepararse usando sistemas catalizadores de Ziegler-Natta. Tanto la distribución de pesos moleculares como la distribución de ramificaciones de cadena corta, que surgen de la copolimerización de la α -olefina (o comonomero),

ES 2 362 047 T3

son relativamente anchas en comparación con los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados y los lineales homogéneamente ramificados. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados pueden fabricarse en un procedimiento en fase de disolución, suspensión o gaseosa usando un catalizador de Ziegler-Natta. Por ejemplo, véase la Patente de Estados Unidos Nº 4.339.507, que se incorpora completamente en esta memoria por referencia.

Los interpolímeros basados en etileno lineal heterogéneamente ramificados se diferencian de los interpolímeros basados en etileno homogéneamente ramificados principalmente en su distribución de ramificaciones de comonomeros. Por ejemplo, los interpolímeros heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones en la que las moléculas de polímero no tienen la misma relación de etileno a comonomero. Por ejemplo, los polímeros de LLDPE heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones, que incluye una porción muy ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), una porción moderadamente ramificada (similar a un polietileno moderadamente ramificado) y una porción esencialmente lineal (similar a polietileno de homopolímero lineal).

Como se ha descrito antes, los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados, se preparan normalmente con un sistema catalizador de Ziegler/Natta. Estos interpolímeros lineales carecen de ramificaciones de cadena larga, o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga, como se ha descrito anteriormente.

Los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados incluyen, pero sin limitar, polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y polietileno de densidad ultra baja (ULDPE). Los polímeros comerciales incluyen polímeros DOWLEX™, polímero ATTANE™, polímeros TUFLIN™ y polímeros FLEXOMER™ (todos de The DOW Chemical Company), y polímeros de LLDPE SCORENE™ (de Exxon Mobil).

En una realización preferida, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular se prepara usando un sistema catalizador de Ziegler/Natta, y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular se prepara usando un sistema catalizador de Ziegler/Natta.

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado, y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.

Mezcla de polietilenos

Como se ha descrito antes, la mezcla de la invención comprende un interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y un interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular. En una realización preferida, la mezcla es una mezcla *in situ*. Una mezcla *in situ* se forma en un reactor de polimerización (o mezcla en reactor) en oposición a una mezcla después de reactor formada mezclando los componentes polímeros después de la polimerización separada de cada componente.

La mezcla de la invención tiene un solo pico en el perfil de ATREF que eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032, y preferiblemente menor que -0,0036, y más preferiblemente menor que -0,0040, en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C. Aquí Mv es el peso molecular medio viscoso.

ATREF

Generalidades

La mezcla de la invención se caracteriza por ATREF (fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura), como se describe, por ejemplo en Wild *et al.*, *Journal of Polymer Science*, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982); en la patente de EE.UU. 4.798.081 (Hazlitt *et al.*); o en la patente de EE.UU. 5.089.321 (Chum *et al.*), cuyas descripciones se incorporan todas en su totalidad en esta memoria por referencia. Véase también L. G. Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp.*, 45, 25-37 (1990), que se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia.

En la técnica de fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (como se describe en la patente de EE.UU. Nº 4.798.081), la composición de polímero que se va a analizar se disuelve en un disolvente caliente adecuado (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno) y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo, granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura. La columna está equipada tanto con (1) un detector de infrarrojo (por ejemplo, un IR-4 de Polymer ChAR, Valencia, España), o un índice de refracción, como con (2) un detector de viscosímetro diferencial (DV). Se genera entonces una curva o cromatograma de ATREF-DV eluyendo la muestra polimérica cristalizada de la columna incrementando lentamente la temperatura de la columna.

ES 2 362 047 T3

La curva ATREF se llama también con frecuencia distribución de ramificaciones de cadena corta (SCRD), dado que indica cómo está distribuido el comonomero (por ejemplo, hexeno) por toda la muestra, ya que según disminuye la temperatura de elución, el contenido en comonomero aumenta. El detector de IR proporciona la concentración de polímero en función de la temperatura, lo cual se puede usar para generar la distribución de ramificaciones de cadena corta. El detector de viscosímetro diferencial proporciona un cálculo del peso molecular medio viscoso en cada temperatura de elución (véase la patente de EE.UU. 4.798.081). Las curvas generadas que muestran los datos obtenidos tanto con el detector de IR como con el detector de viscosímetro diferencial, se conocen en conjunto como un perfil de superposición de ATREF-DV.

Las mezclas de la invención muestran una disminución característica en el peso molecular medio viscoso (Mv) medido según se aumenta la temperatura de la columna. Esta disminución en el Mv se observa en especial en la región de 70°C a 90°C. En esta región (70°C-90°C), se puede calcular una pendiente de regresión a partir de $\log(Mv)$ frente a la temperatura de elución, usando una técnica de regresión lineal, tal como la disponible en el programa de EXCEL LINEST (MicroSoft Corp., Redmond, Washington). La pendiente de regresión también se denomina el coeficiente del peso molecular medio viscoso (CMv).

A continuación se da un descripción más detallada del análisis de fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura - Viscosímetro diferencial (ATREF-DV).

Determinación del Coeficiente del peso molecular medio viscoso (CMv) usando ATREF-DV

Se llevó a cabo el fraccionamiento por fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura - Viscosímetro diferencial, ATREF-DV, en las muestra de polímero, usando los métodos y aparatos descritos por Wild¹ y Hazlitt^{2,3}. La columna se construyó a partir de un tubo de acero inoxidable de pared delgada de 1/20 cm x 45,7 cm, y se empaquetó con granalla de acero inoxidable de 0,058 cm x 0,058 cm de Pellets Inc. (Tonawanda, New York). La columna tenía un volumen intersticial de 1,5 ml.

Se usó un horno de GC (Cromatografía de gases) controlado para afectar a los perfiles de temperatura. Dos hornos adicionales proporcionaban el control térmico de alta temperatura, respectivamente, para la cámara de carga de la muestra, y una sección de válvulas que contenía diferentes válvulas para dirigir el flujo de disolvente. Estos dos últimos hornos se mantenían a 130°C.

Como se ha descrito antes, la muestra de polímero se disolvió en un disolvente adecuado, tal como 1,2,4-triclorobenceno (que contenía 180 ppm de BHT como antioxidante) para formar una disolución de polímero. La concentración inicial de polímero era entre 50 mg y 200 mg en 50 ml (a temperatura ambiente) del 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y esta concentración se ajustó para acomodar la agudeza de los picos de elución, de modo que no excedieran a la respuesta máxima para la detección de la concentración y la viscosidad en el hardware de recogida de datos. Dichos ajustes los puede hacer el experto en la técnica.

La disolución de polímero se depositó en la columna de acero inoxidable, a una temperatura de la columna de 130°C. Una vez depositada en la columna, la temperatura de la columna se disminuyó a una velocidad constante de -0,1°C/min, hasta una temperatura final de la columna de aproximadamente 20°C. Después, la temperatura de elución se aumentó a una velocidad de 1,0°C/min, de 20°C a 122°C. La elución de disolvente también empezó en este momento, y el caudal del disolvente (1,2,4-triclorobenceno que contenía 180 ppm de BHT como antioxidante) era 1,0 ml/min. La elución se dirige, mediante tuberías de transferencia calentadas, primero a un detector de infrarrojo IR-4⁴, segundo, a un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) PD2040⁵, y finalmente, a un viscosímetro diferencial Modelo H502C⁶. Todos los detectores se mantuvieron a una temperatura de 140°C. Después de la secuencia de los detectores se proporcionó un depósito de residuos de disolventes. El control de la temperatura, la secuenciación de válvulas y la recogida de datos se lograron usando el software LabView^{7,8} en un ordenador personal.

Los datos recogidos para cada copolímero, durante cada elución del aparato de ATREF-DV, consistían en la temperatura de elución de la columna [RTD, T_i(°C)], la respuesta de masa o concentración [detector de infrarrojo, IR_i(mv)], la respuesta de viscosidad diferencial [viscosímetro diferencial, DP_i(mv)], la presión de entrada [viscosímetro diferencial, IP_i(mv)], y la respuesta de dispersión de la luz [detector de LALLS, LS_i(mv)]. Estos se recogen en intervalos de 5 segundos. Los desfases o tiempos de retardo del detector se corrigen en la etapa de procesamiento de datos. Los diferentes detectores se calibran usando polímeros de peso molecular medio ponderado y viscosidad intrínseca conocidos⁹. En las siguientes ecuaciones, se usan los datos con los valores iniciales restados, en las que el subíndice *i* representa un punto de dato arbitrario.

¹ L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, y I. R. Peat, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, 441-455 (1982).

² L. Hazlitt y D. Moldovan, patente de EE.UU. 4.798.081, 1989.

³ L. Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, 45, 25-37 (1990).

⁴ Vendido por PolymerChar of Valencia, España.

⁵ Vendido por Precision Detectors of Bellingham MA.

⁶ Vendido por Viscotek of Houston, Texas.

⁷ Marca registrada de National Instruments of Austin, TX.

⁸ Escrito con contrato con Quantum Automation of Houston, TX.

⁹ A. Degroot *et al*, *Waters International GPC Conference* (1998).

ES 2 362 047 T3

La ecuación 1 muestra la relación entre la viscosidad intrínseca, $[\eta]_0$, y el peso molecular medio viscoso, M_v , para el polímero entero. Los valores de K y a son $6,3 \cdot 10^{-4}$ y 0,7, respectivamente.

5

$$M_v = \left\{ \frac{1}{K} \cdot [\eta]_0 \right\}^{1/a} \quad (\text{Ecuación 1})$$

10

La ecuación 2 describe cómo se usan la viscosidad diferencial, η_i , y la presión de entrada P_i entrada, para calcular $[\eta]_{0,i}$ para un punto de dato arbitrario usando la concentración c_i .

15

$$[\eta]_{0,i} = \frac{4 \cdot \eta_i}{P_{i-entrada} - 2 \cdot \eta_i} / c_i \quad (\text{Ecuación 2})$$

20

La ecuación 3 describe cómo calcular el peso molecular medio viscoso, $M_{v,i}$.

25

$$M_{v,i} = \left[\frac{1}{K} \frac{4 \cdot \eta_i}{P_i - 2 \cdot \eta_i} / c_i \right]^{1/a} \quad (\text{Ecuación 3})$$

30

Las ecuaciones 4 y 5 describen cómo usar las señales del viscosímetro, DP_i y IP_i para calcular la viscosidad diferencial, η_i , y la presión de entrada, $P_{i-entrada}$.

35

$$\eta_i = k_{DP} \cdot DP_i \quad (\text{Ecuación 4})$$

40

$$P_{i-entrada} = k_{IP} \cdot IP_i \quad (\text{Ecuación 5})$$

La ecuación 6 describe cómo calcular la concentración, c_i para un punto arbitrario de la respuesta de IR, IR_i .

45

$$c_i = k_{IR} \cdot IR_i \quad (\text{Ecuación 6})$$

50

La ecuación 7 muestra la etapa de normalización necesaria para calcular los momentos generales, M_v y M_w .

55

$$C_{\text{total}} = \sum_i c_i \cdot w_i \quad (\text{Ecuación 7})$$

60

La ecuación 8 muestra cómo calcular el peso molecular medio ponderado para un punto arbitrario.

65

$$M_{w,i} = \frac{k_{LS} \cdot LS_i}{c_i} \quad (\text{Ecuación 8})$$

ES 2 362 047 T3

Las ecuaciones 9 y 10 se usan para calcular los valores de las constantes de los diferentes detectores, k_{DP} , k_{IP} , k_{IR} , y k_{LS} , usando al menos dos polímeros diferentes, para los cuales son conocidos la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio ponderado, y ajustando las constantes de los detectores hasta obtenerse los momentos adecuados.

$$M_v = \left[\frac{\sum_i c_i \cdot M_{v,i}^a}{C_{total}} \right]^{1/a} \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$M_w = \frac{\sum_i c_i \cdot M_{w,i}}{C_{total}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Alternativamente, el viscosímetro se puede calibrar usando los métodos descritos por el fabricante, y los coeficientes restantes, k_{IR} y k_{LS} , se pueden obtener como se ha descrito antes. Para los propósitos de la presente invención, solo es necesario el peso molecular medio viscoso, $M_{v,i}$.

Como se ha descrito antes, los pesos moleculares medios viscoso, $M_{v,i}$, y las temperaturas de elución, T_i , se usan para calcular el coeficiente del peso molecular medio viscoso, CM_v , usando regresión lineal sencilla. Este coeficiente es la pendiente de la recta de regresión ($\log(M_v)$ frente a la temperatura de elución) usando los puntos entre 70°C y 90°C en los datos de ATREF-DV. Los valores del logaritmo de los pesos moleculares medios viscoso, $\log M_{v,i}$, se tratan como los valores y, y las temperaturas de elución, T_i , se tratan como los valores x. Como se ha descrito antes, la pendiente de regresión se puede obtener usando las rutinas disponibles en el comercio, tales como la función LINEST en EXCEL¹⁰.

Composición del polietileno

En una realización, la composición tiene una densidad mayor que, o igual a 0,930 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a 0,932 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a 0,935 g/cc y lo más preferiblemente mayor que, o igual a 0,9375 g/cc. En otra realización, la composición tiene una densidad menor que, o igual a 0,945 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a 0,942 g/cc. En otra realización, la composición tiene una densidad de 0,930 a 0,945 g/cc, y preferiblemente de 0,932 a 0,943 g/cc, y más preferiblemente de 0,935 a 0,942 g/cc, y lo más preferiblemente de 0,9375-0,942 g/cc.

En una realización preferida, la composición tiene un índice de fluidez de carga alta, I21, (190°C, peso de 21,6 kg, ASTM 1238-03) mayor que, o igual a 5, preferiblemente mayor que, o igual a 6, y más preferiblemente mayor que, o igual a 7 (unidades de gramo por 10 minutos). En otra realización, la composición tiene un índice de fluidez de carga alta, I21 menor que, o igual a 18, preferiblemente menor que, o igual a 16, y más preferiblemente mayor que, o igual a 14. En otra realización más, el I21 está en el intervalo de 5 a 18 gramos por 10 minutos, y preferiblemente en el intervalo de 7 a 15 gramos por 10 minutos, y más preferiblemente en el intervalo de 7,5 a 12 gramos por 10 minutos. Una composición con un índice de fluidez de carga alta menor que 5 será más difícil de extruir.

En otra realización, el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad menor que, o igual a 60 por ciento en peso, preferiblemente menor que, o igual a 58 por ciento en peso, y más preferiblemente menor que, o igual a 55 por ciento en peso, basado en el peso suma del interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular. En otra realización, el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad mayor que, o igual a 40 por ciento en peso, preferiblemente mayor que, o igual a 42 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor que, o igual a 45 por ciento en peso, basado en el peso suma del interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular. En otra realización, la relación en peso del componente de alto peso molecular al componente de bajo peso molecular (HMW/LMW) es de 60/40 a 45/55, y más preferiblemente de 55/45 a 45/55.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Catalizadores

Los sistemas catalíticos de metales de transición típicos que se pueden usar para preparar la mezcla de la invención, son sistemas catalizadores de Ziegler-Natta, tales como sistemas catalíticos basados en magnesio/titanio, que se pueden ilustrar por el sistema catalítico descrito en el documento US 4.302.565, incorporado en esta memoria por referencia. Véase también los documentos WO 2006/023057 y WO 2005/012371, todos incorporados en esta memoria por referencia.

¹⁰ Vendido por Microsoft Corp.

ES 2 362 047 T3

En algunas realizaciones, los catalizadores preferidos usados en el procedimiento para preparar las mezclas de la presente invención son del tipo magnesio/titanio. En particular, para las polimerizaciones en fase gaseosa, el catalizador está hecho a partir de un precursor que comprende cloruros de magnesio y de titanio en un disolvente donador de electrones. Esta disolución a menudo o se deposita en un soporte catalítico poroso o se añade una carga, que en el secado por atomización posterior, proporciona una resistencia mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas obtenidas mediante cualquiera de los métodos de soporte, a menudo son suspendidas en un diluyente produciéndose una mezcla de alta viscosidad, que después se usa como precursor de catalizador. Los ejemplos de tipos de catalizadores se describen en la patente de EE.UU. N° 6.187.866 y la patente de EE.UU. 5.290.745, cuyos contenidos completos se incorporan en esta memoria por referencia. También pueden usarse sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tales como los descritos en la patente de EE.UU. N° 6.511.935 y la patente de EE.UU. 6.248.831, cuyos contenidos completos se incorporan en esta memoria por referencia.

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

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

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

Puesto que el catalizador actuará como una plantilla para el crecimiento del polímero, es esencial que el precursor de catalizador se convierta en un sólido. También es esencial que el sólido resultante tenga el tamaño de partículas y la forma apropiadas para producir partículas poliméricas con una distribución de tamaños relativamente estrecha, con poca cantidad de materiales finos y con buenas características de fluidización. Aunque esta disolución de base de Lewis y compuestos de magnesio y titanio se puede impregnar en un soporte poroso, y secar para formar un catalizador sólido, se prefiere que la disolución se convierta en un catalizador sólido por secado por atomización. Cada uno de estos métodos forma por tanto un "precursor de catalizador soportado". El producto catalítico secado por atomización se lleva entonces de forma preferente a una suspensión de aceite mineral. La viscosidad del diluyente de la suspensión hidrocarbonada es suficientemente baja para que la suspensión pueda ser bombeada convenientemente a través del equipo de activación previa y finalmente al reactor de polimerización. El catalizador se alimenta usando un alimentador de catalizador en suspensión. Normalmente, en los sistemas de reacción comerciales se usa una bomba de cavidad progresiva, tal como una bomba Moyno, mientras que en sistemas de reacción de escala piloto se usa normalmente una bomba de jeringa de pistón dual, en la que los caudales de catalizador son menores que, o iguales a $10 \text{ cm}^3/\text{hora}$ ($2,78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$) de suspensión.

También se alimenta un cocatalizador o activador al reactor para efectuar la polimerización. Para alcanzar la actividad total se requiere la activación completa mediante un cocatalizador adicional. La activación completa normalmente se produce en el reactor de polimerización, aunque también se pueden usar las técnicas enseñadas en el documento EP 1.200.483, incorporado en esta memoria por referencia.

Los cocatalizadores, que son agentes reductores, normalmente comprenden compuestos de aluminio, aunque también es posible usar compuestos de litio, sodio y potasio, de metales alcalinotérreos, así como compuestos de otros metales térreos diferentes del aluminio. Normalmente, los compuestos son compuestos hidruros, organometálicos o haluros. El butil-litio y el dibutilmagnesio son ejemplos de compuestos útiles.

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

electrones. La relación molar de activador a titanio está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1.

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

15 Los activadores se pueden añadir al precursor o antes y/o durante la polimerización. En un procedimiento, el precursor se activa completamente antes de la polimerización. En otro procedimiento, el precursor se activa parcialmente antes de la polimerización y la activación se completa en el reactor. Cuando se usa un modificador, en lugar de un activador, los modificadores normalmente se disuelven en un disolvente orgánico, tal como isopentano. Cuando se usa un soporte, el modificador típicamente se impregna en el soporte, después de la impregnación del compuesto o complejo de titanio, después de lo cual el precursor de catalizador soportado se seca. En los demás casos, la disolución de modificador se añade directamente al reactor. Los modificadores son similares en estructura química y en función a los activadores como son los cocatalizadores. Para variaciones, véase por ejemplo la Patente de EE.UU. N° 5.106.926, incorporada en su totalidad en esta memoria por referencia. El cocatalizador se añade preferiblemente por separado puro o como una disolución en un disolvente inerte, tal como isopentano, al reactor de polimerización en el mismo momento en que se inicia el flujo de etileno.

20 En las realizaciones que usan un soporte, el precursor se soporta sobre un soporte de óxido inorgánico tal como sílice, fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de sílice/alúmina, sílice que se ha modificado con un compuesto de organoaluminio tal como trietilaluminio, y sílice modificada con dietilzinc. En algunas realizaciones, la sílice es un soporte preferido. Un soporte típico es un material poroso, sólido, en forma de partículas esencialmente inerte a la polimerización. Se usa en forma de un polvo seco que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente $10\ \mu m$ a aproximadamente $250\ \mu m$, y preferiblemente de aproximadamente $30\ \mu m$ a aproximadamente $100\ \mu m$; una superficie específica de al menos $200\ m^2/g$ y preferiblemente de al menos aproximadamente $250\ m^2/g$; y un tamaño de poros de al menos aproximadamente $100\ \times\ 10^{-10}\ m$ y preferiblemente al menos aproximadamente $200\ \times\ 10^{-10}\ m$. En general, la cantidad de soporte usado, es la que proporcionará de aproximadamente 0,1 milimoles a aproximadamente 1,0 milimoles de titanio por gramo de soporte, y preferiblemente de aproximadamente 0,4 milimoles a aproximadamente 0,9 milimoles de titanio por gramo de soporte. La impregnación del precursor de catalizador anteriormente mencionado en un soporte de sílice puede realizarse mezclando el precursor y el gel de sílice en el disolvente donador de electrones, u otro disolvente, seguido de la separación del disolvente a presión reducida. Cuando no se desea un soporte, el precursor de catalizador se puede utilizar en forma líquida.

Polimerización

45 La nueva composición se puede hacer por una variedad de métodos. Por ejemplo, se puede hacer mediante combinación o mezcla del interpolímero de alto peso molecular y el interpolímero de bajo peso molecular, o mediante mezcla en fundido de los componentes fundidos de forma individual. Alternativamente, se puede hacer *in situ*, en uno o más reactores de polimerización, incluyendo, pero sin limitar, una configuración de doble reactor.

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

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

65 La polimerización en cada reactor se realiza preferiblemente en la fase gaseosa usando un procedimiento continuo de lecho fluidizado. En un reactor de lecho fluidizado típico normalmente se prepara el lecho de la misma resina granular que se va a producir en el reactor. Así, durante la polimerización, el lecho comprende partículas de

ES 2 362 047 T3

5 polímero formadas, partículas de polímero en crecimiento, partículas de catalizador fluidizadas por polimerización, y componentes gaseosos modificadores, introducidos a un caudal o velocidad suficientes para hacer que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas de fluidización está constituido por la alimentación inicial, la alimentación de reposición y el gas del ciclo (reciclado), es decir, comonómeros y, si se desea, modificadores y/o el gas portador inerte.

10 Un sistema de lecho fluidizado típico incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución de gases, sistema de tuberías de entrada y salida, un compresor, un refrigerador con ciclo de gas y un sistema de descarga de producto. En el recipiente, por encima del lecho, hay una zona de reducción de velocidad y, en el lecho, una zona de reacción. Ambas están por encima de la placa de distribución de gases. Se describe con más detalle un reactor de lecho fluidizado típico en la patente de EE.UU. 4.482.687, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia.

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

20 Un modo preferido consiste en tomar cantidades discretas de producto del primer reactor y transferir éstas al segundo reactor usando la presión diferencial generada por el sistema de compresión del gas de circulación. Es particularmente útil un sistema similar al descrito en la patente de EE.UU. 4.621.952, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia.

25 La presión es aproximadamente la misma tanto en el primer como en el segundo reactor. Dependiendo del método específico usado para transferir la mezcla de polímero y catalizador contenido del primer reactor al segundo reactor, la presión del segundo reactor puede ser o mayor que, o algo menor que la del primero. Si la presión del segundo reactor es menor, esta presión diferencial puede usarse para facilitar la transferencia de la mezcla de catalizador de polímero del Reactor 1 al Reactor 2. Si la presión del segundo reactor es mayor, la presión diferencial a través del compresor de gas de circulación puede usarse como la fuerza motriz para mover el polímero. La presión, es decir la presión total en el reactor, puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,38 a aproximadamente 3,45 MPa y preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 1,86 a aproximadamente 3,10 MPa. La presión parcial del etileno en el primer reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,069 a aproximadamente 1,034 MPa, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,138 a aproximadamente 0,552 Mpa, y más preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 0,172 a aproximadamente 0,414 MPa. La presión parcial de etileno en el segundo reactor se fija de acuerdo con la cantidad de copolímero que se va a producir en este reactor, para lograr la fracción adecuada. Se señala que el aumento de la presión parcial de etileno en el primer reactor conduce a un aumento de la presión parcial de etileno en el segundo reactor. El equilibrio de la presión total es proporcionado por una alfa-olefina distinta de etileno y un gas inerte tal como nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tales como un agente de condensación inducido, por ejemplo, isopentano o hexano, también contribuyen a la presión global en el reactor, de acuerdo con su presión de vapor, a la temperatura y presión experimentadas en el reactor.

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

35 El tiempo de permanencia de la mezcla de las sustancias reaccionantes incluyendo sustancias reaccionantes gaseosas y líquidos, catalizador y resina, en cada lecho fluidizado puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 horas. Los reactores pueden funcionar en el modo de condensación, si se desea. El modo de condensación se describe en la patente de EE.UU. 4.543.399, patente de EE.UU. 4.588.790 y patente de EE.UU. 5.352.749, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.

40 Aunque las mezclas de polietileno de la presente invención se producen preferiblemente en fase gaseosa mediante varios procedimientos de presión baja, la mezcla también se puede producir en fase líquida en disoluciones o suspensiones por técnicas convencionales, otra vez a presiones bajas. Los procedimientos a baja presión se llevan a cabo típicamente a presiones por debajo de 6,89 MPa, mientras que los procedimientos de alta presión se llevan a cabo típicamente por encima de 103 MPa.

45 Como se ha descrito antes, en un sistema de reactor doble, el componente de alto peso molecular o el componente de bajo peso molecular se pueden preparar en el primer reactor o en el segundo reactor. Los sistemas de reactor doble incluyen, pero sin limitación, dos reactores de lecho fluidizado de fase gaseosa en serie, dos reactores de tanque agitado

ES 2 362 047 T3

en serie, dos reactores de bucle en serie, dos esferas o bucles de disolución en serie, o una combinación adecuada de dos reactores. Para la reacción de interés, las cantidades de comonomeros adecuadas, las presiones parciales de etileno y las temperaturas se ajustarán para producir la composición deseada. Dichos ajustes los puede hacer el experto en la técnica.

5

Condiciones de trabajo del reactor de alto peso molecular

En una realización adecuada para tuberías, la temperatura de trabajo puede estar en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La relación molar de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,105:1, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,1:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,050:1 a aproximadamente 0,095:1. La relación molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,09:1, preferiblemente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,05:1.

En una realización adecuada para películas sopladas, la temperatura de trabajo del reactor de alto peso molecular está generalmente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La temperatura de trabajo se varía preferiblemente con la densidad deseada para evitar adhesividades del producto en el reactor. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,105:1, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,09:1, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,05:1.

En una realización adecuada para moldeo por soplado, la temperatura de trabajo del reactor de alto peso molecular está generalmente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La temperatura de trabajo se varía preferiblemente con la densidad deseada para evitar adhesividades del producto en el reactor. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,105:1, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 1:1, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,05:1.

30

Condiciones de trabajo del reactor de bajo peso molecular

En una realización adecuada para tuberías, películas sopladas y moldeo por soplado, la temperatura de trabajo está generalmente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,065:1, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,015:1 a aproximadamente 0,055:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, y está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,95:1.

Aditivos

Las composiciones de la invención pueden contener uno o más componentes o aditivos adicionales. Los componentes adicionales adecuados incluyen, por ejemplo, otros polímeros, cargas o aditivos, con la condición de que estos componentes adicionales no interfieran negativamente con las propiedades ventajosas deseadas de las composiciones de la invención. Mejor, los componentes adicionales se seleccionan de modo que mantengan las propiedades ventajosas de una composición de la invención, y/o mantengan o potencien la idoneidad particular de la composición para una aplicación deseada. "Otros polímeros" comprendidos en la composición de la invención son polímeros que no se califican como un interpolímero de HMW o un interpolímero de LMW como se definen en esta memoria. Ventajosamente, dichos polímeros son compatibles con la composición de la invención.

50

Los componentes adicionales preferidos son no poliméricos. Los aditivos incluyen adyuvantes de procesamiento, neutralizadores de ácidos, estabilizadores UV, antioxidantes, estabilizadores del procesamiento, desactivadores de metales, aditivos para mejorar la resistencia a la oxidación o al cloro, pigmentos o colorantes.

Los conjuntos de aditivos eficaces son necesarios para proteger las excelentes propiedades mecánicas durante la vida de las piezas fabricadas, donde las piezas están expuestas a luz UV o un entorno con cloro. Se puede usar una mezcla de aminas con impedimento estérico, tales como CyasorbTM UV 3529, ChemisorbTM 944, 2020, 622, HostavinTM N30, y similares, y absorbentes de UV, tales como CyasorbTM 531, TinuvinTM 327, 328, 329, CyasorbTM THT, y similares, para estabilizar el polímero frente a la degradación por luz UV. La composición de aditivos UV preferida es la mezcla de CyasorbTM UV 531 y CyasorbTM UV-3529. Para aplicaciones de tuberías domésticas, en las que es necesaria la resistencia al cloro, se usa un sistema antioxidante sinérgico que comprende dos o más fenoles con impedimento estérico. La primera clase de fenoles con impedimento estérico comprende los fenoles con impedimento estérico que presentan una excelente reactividad antioxidante (oxidación por oxígeno o cloro), tales como IRGANOXTM I-1010, IRGANOXTM I-1076, y/o HostanoxTM O3. La segunda clase de fenoles con impedimento estérico comprende los fenoles con impedimento estérico que tienen una buena resistencia a la extracción en agua, tales como IROGANOX I-1330. Además, se usan desactivadores de metales, como IROGANOX I-1024 o Naugard XL 1, en instalaciones de tuberías en las que se pueden usar adaptadores metálicos.

65

En una realización preferida, el intervalo total de los estabilizantes UV es de 100 a 8000 ppm, con un intervalo preferido de 1000 ppm a 4000 ppm. En otra realización, el intervalo total de aditivos antioxidantes/de resistencia al cloro es de 100 a 9000 ppm, con un intervalo preferido de 1000 ppm a 6000 ppm. El intervalo preferido para los desactivadores de metales es de 300 a 2000 ppm.

Los estabilizantes para proteger frente a la degradación o el consumo de aditivos durante la conversión de la forma granular a la de pelets, y en la extrusión de la resina en tubería incluyen fosfitos. Estos actúan para prevenir la degradación de los estabilizantes de tipo fenólico, por lo que no son consumidos antes de poner la tubería en un uso a largo plazo. Los estabilizantes incluyen TNPP, Irgafos 168, Doverphos 9228, PEPQ, y otros. Un fosfito preferido es Irgafos 168 o Doverphos 9228. Los intervalos preferidos son niveles de 250 a 2000 ppm, son más preferidos los niveles de 750 a 1800 ppm.

En una realización, una composición de la invención contiene uno o más aditivos que se seleccionan de aminas con impedimento estérico, fenoles con impedimento estérico, desactivadores de metales, absorbentes de luz UV, fosfitos, neutralizadores de ácidos, adyuvantes de procesamiento, y combinaciones de los mismos. En una realización adicional, el uno o más aditivos se seleccionan de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Irgafos 168, estearato cálcico, Dynamar FX 5911, y sus combinaciones. En otra realización más, el uno o más aditivos se seleccionan de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Doverphos 9228, estearato de calcio, Dynamar FX 5911, y sus combinaciones. En otra realización más, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en UV N30, Irganox 1330, Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, estearato de calcio, Dynamar FX 5911, y sus combinaciones.

Artículos fabricados

Las composiciones de la presente invención se pueden usar en la fabricación de un artículo conformado, o uno o más componentes de un artículo conformado. Dichos artículos pueden ser artículos monocapa o multicapa, que se obtienen típicamente por técnicas de conversión conocidas, adecuadas, aplicando calor, presión o una de sus combinaciones, para obtener el artículo deseado. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, por ejemplo, películas sopladas, películas moldeadas, coextrusión, laminación, moldeo por soplado, moldeo por soplado de coextrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado por inyección y estiramiento, moldeo por compresión, extrusión, extrusión por estirado, calandrado y termoconformado. Los artículos conformados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, películas, tuberías, cintas y tubos de goteo, geomembranas, láminas, fibras, laminados, perfiles y molduras. Las películas de la invención incluyen, pero sin limitar, películas sopladas, películas moldeadas y películas coextruidas.

La película y las estructuras de películas se pueden hacer usando las nuevas composiciones descritas en esta memoria, usando técnicas de fabricación de película soplada convencionales, u otros procedimientos de orientación biaxial, tales como procedimientos de marcos tensores y de doble burbuja. Los procedimientos de películas sopladas en caliente se describen, por ejemplo, en *The Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, 3ª edición, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pág. 416-417 y Vol. 18, pág. 191-192; incorporado en esta memoria por referencia. También se puede usar el procedimiento de fabricación de películas de orientación biaxial, tal como el descrito en un procedimiento de "burbuja doble" como en la patente de EE.UU. n° 3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. n° 4.352.849 (Mueller), patente de EE.UU. n° 4.597.920 (Golike), patente de EE.UU. n° 4.820.557 (Warren), patente de EE.UU. n° 4.837.084 (Warren), patente de EE.UU. n° 4.865.902 (Golike *et al.*), patente de EE.UU. n° 4.927.708 (Herran *et al.*), patente de EE.UU. n° 4.952.451 (Mueller), patente de EE.UU. n° 4.963.419 (Lustig *et al.*), y patente de EE.UU. n° 5.059.481 (Lustig *et al.*), para obtener estructuras de películas a partir de las nuevas composiciones descritas en esta memoria. La descripción de cada uno se incorpora en esta memoria por referencia. Las estructuras de película también se pueden preparar como se describe en una técnica de marco tensor, tal como la usada para polipropileno orientado. Se pueden modificar la reología de las composiciones de polímeros para mejorar la estabilidad a las burbujas.

Se describen otras técnicas de fabricación de película multicapa para aplicaciones de envasado de alimentos en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pág. 19-27, y en "Coextrusion Basics" de Thomas I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties* pág. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)); la descripción de cada uno se incorpora en esta memoria por referencia.

Las películas pueden ser películas monocapa o multicapa. La película hecha a partir de una composición de la invención también se puede coextruir con la otra capa(s) o la película se puede laminar en otra(s) capa(s) en una operación secundaria, tal como la descrita en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991) o la descrita en "Coextrusion For Barrier Packaging" de W.J. Schrenk y C.R. Finch, *Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings*, Junio 15-17 (1981) pág. 211-229; la descripción de cada uno se incorpora en esta memoria por referencia. Si se produce una película monocapa se produce mediante una película tubular (es decir, técnicas de película soplada, preferiblemente en extrusoras de cilindro acanalado) o boquilla plana (es decir, película moldeada), como describen K.R. Osborn y W.A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc., 1992), cuya descripción se incorpora en esta memoria por referencia, después la película debe pasar a una etapa de postextrusión adicional de laminación adhesiva o de extrusión con otros capas de material de envasado para formar una estructura multicapa. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn and Jenkins), la película se puede laminar más con capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requisitos físicos de la película final. "Laminations vs. Coextrusion" de D. Dumbleton (Converting

ES 2 362 047 T3

Magazine (September 1992), también discute el laminado frente a la coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden seguir otras técnicas de postextrusión, tales como la reticulación del polímero inducida por radiación y un proceso de orientación biaxial.

5 Las películas y capas de películas de esta invención son especialmente útiles en aplicaciones de conformado-lle-nado-sellado vertical (VFFS). Las patentes que describen mejoras para las aplicaciones de VFFS, en especial mejoras de los polímeros, incluyen US 5.228.531; US 5.360.648; US 5.364.486; US 5.721.025; US 5.879.768; US 5.942.579; US 6.117.465; cada una incorporada en esta memoria por referencia.

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

20 La invención también proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. La película puede ser una película multicapa o una película monocapa. Preferiblemente, la película tiene un espesor de 0,051 mm a 1,270 mm, preferiblemente de 0,076 mm a 0,762 mm, y más preferiblemente de 0,102 mm a 0,508 mm. En una realización adicional más, la composición también se puede formar en una lámina,
25 por el procedimiento de película soplada o moldeada. La lámina puede tener un espesor de 0,051 a 5,080 mm o de 0,254 a 3,810 mm o de 0,508 a 2,540 mm.

En otra realización, la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf, en la dirección de la máquina (MD), mayor que, o igual a 3,9 g/μm, preferiblemente mayor que, o igual a 4,7 g/μm, y más preferiblemente mayor que, o
30 igual a 5,5 g/μm.

En otra realización, la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf, en la dirección transversal (TD), mayor que, o igual a 8,7 g/μm, preferiblemente mayor que o igual que 9,4 g/μm, y más preferiblemente mayor que o igual
35 que 10,2 g/μm.

En otra realización, la película tiene un impacto por caída de dardo normalizado (escala B) mayor que, o igual a 60 g, preferiblemente mayor que, o igual a 80 g, y más preferiblemente mayor que, o igual a 100 g. La invención también proporciona un artículo que comprende una película o lámina de la invención. Preferiblemente, el artículo es un saco para transporte, una geomembrana o una cinta de goteo.
40

Definiciones

Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre
45 cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que una propiedad de la composición, física u otra tal como, por ejemplo, peso molecular, índice de fluidez, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estén enumerados expresamente en esta memoria descriptiva. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una
50 unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado se indican expresamente en esta solicitud. Los intervalos numéricos se han enumerado, como se discute en esta memoria, con referencia a densidad, índice de fluidez, porcentaje en peso
55 de componente y otras propiedades.

El término “polímero” se usa en esta memoria para indicar un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término “polímero” como se usa en esta memoria, incluye interpolímeros, tales como los hechos por copolimerización de etileno con alfa-olefinas C3-C10 o polipropileno con alfa-olefinas C4-C10.
60

El término “interpolímero”, como se usa en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, usados normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.
65

La expresión “interpolímero basado en etileno”, como se usa en esta memoria, se refiere a un interpolímero que contiene al menos un porcentaje en moles mayoritario de etileno (más de 50 por ciento en moles, basado en la cantidad total (moles) de monómero polimerizable) y uno o más comonómeros adicionales.

ES 2 362 047 T3

La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina”, como se usa en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene al menos un porcentaje en moles mayoritario de etileno (mayor que 50 por ciento en moles, basado en la cantidad total (moles) de monómero polimerizable), una α -olefina, y opcionalmente uno o más comonomeros adicionales.

5

La expresión “un solo pico”, en referencia a un perfil de ATREF, se refiere a un pico que no presenta dos o más máximos distintos. Dicho pico puede tener una cola anterior.

El término “unimodal”, como se usa en esta memoria, con referencia a la MWD total de ejemplos comparativos o con referencia a la MWD de un componente polimérico de la composición de la invención, significa que la MWD en una curva de Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC) no presenta sustancialmente componentes poliméricos múltiples esto es, ni existen formas de joroba, hombros o colas ni son sustancialmente apreciables, en la curva de GPC. En otras palabras, el DOS (Grado de Separación, por sus siglas en inglés) es cero o sustancialmente próximo a cero.

El término “bimodal”, como se usa en esta memoria, significa que la MWD en una curva de GPC presenta dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una joroba, hombro o cola, en relación con la MWD del otro componente polimérico.

El término “multimodal” como se usa en esta memoria significa que la MWD en una curva de GPC presenta más de dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una forma de joroba, hombro o cola, en relación con la MWD del otro componente polimérico.

El término “distinto”, como se usa con referencia a la MWD del componente de LMW y el componente de HMW, significa que no hay solapamiento sustancial de las dos distribuciones de pesos moleculares correspondientes en la curva de GPC resultante. Esto es, cada distribución de pesos moleculares es suficientemente estrecha y sus pesos moleculares medios son suficientemente diferentes, de modo que la MWD de ambos componentes presenta sustancialmente una línea de referencia en su lado de HMW así como en su lado de LMW. En otras palabras, el DOS es al menos 1, preferiblemente al menos 2, 4, 5, 7, 9 ó 10.

La expresión “precursor de catalizador” como se usa en esta memoria, significa una mezcla que comprende compuestos de titanio y magnesio y un donador de electrones tipo base de Lewis.

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

35

La expresión LTD, usada en esta memoria, se refiere a la distribución del espesor laminar, L_c , de un polímero.

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

45

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

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

55

Como se usa en la presente memoria, la expresión “modificación de la reología” significa cambio en la viscosidad del fundido de un polímero, cuando se determina por mediciones de la fluencia y espectroscopía dinámico - mecánica (DMS, por sus siglas en inglés).

60

La expresión “procesamiento del fundido” se usa para indicar cualquier procedimiento en el que el polímero se reblandece o se funde, tal como extrusión, peletización, colada y soplado de películas, termoconformado y formación de compuestos en forma polimérica fundida, y similares.

65

El término “extrusora” se usa en su más amplio significado para incluir dispositivos tales como un dispositivo que extruye pelets o peletizador.

ES 2 362 047 T3

Los términos “mezcla” o “mezcla polimérica”, como se usan en esa memoria, indican una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible. Dicha mezcla puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por microscopía de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

5

Métodos de ensayo

Densidad

10 Se midió la densidad de la resina por el método de desplazamiento de Arquímedes, Método B, ASTM D 792-03, en isopropanol. Las muestras se midieron en 1 hora de moldeo, después del condicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión de acuerdo con el método ASTM D-4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuado hasta que estaba “fría al tacto”.

15

Propiedades del módulo de flexión y secante

20 La rigidez de la resina se caracteriza por medición del Módulo de Flexión al 5% de deformación y Módulo Secante al 1% y 2% de deformación, y una velocidad de ensayo de 13 mm/min por el Método B de ASTM D 790-03. Las muestras se moldearon por compresión según ASTM D-4703-00, Anexo 1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfría a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuado hasta que está “fría al tacto”.

Propiedades de tracción

25 La resistencia a la tracción al límite, alargamiento al límite y resistencia a la tracción en la rotura, se miden de acuerdo con el método de ASTM D-638-03, con una velocidad de ensayo de 50,8 mm/min. Todas las mediciones se llevan a cabo a 23°C en muestras rígidas de tipo IV, que se moldean por compresión por el método ASTM D 4703-00, Anexo A-1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfría a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuado hasta que está “fría al tacto”.

30

Índice de fluidez por plastómero de extrusión

35

Las mediciones del índice de fluidez se llevaron a cabo de acuerdo con el método ASTM D-1238-04, condiciones de 190°C/2,16 kg y condiciones de 190°C/21,6 kg, que se conocen como I2 y I21, respectivamente. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, cuanto mayor sea el peso molecular menor será el índice de fluidez, aunque la relación no sea lineal. La relación de índices de fluidez (MFR) es la relación del índice de fluidez (I21) al índice de fluidez (I2), salvo que se especifique otra cosa.

40

Cuando los polímeros se ensayan con un adyuvante de procesamiento fluoroelastómero, el equipo del índice de fluidez debe limpiarse bien después de cada uso.

Materiales finos poliméricos

45

Se determinó la cantidad de materiales finos poliméricos en una muestra dada usando el siguiente método: se añadieron 500 gramos de polímero a una serie de tamices estándar que consistían en los siguientes tamaños de malla US: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm , 125 μm , 75 μm) y batea. Se usó un agitador Rotap o Gradex 2000 para separar las partículas. Los materiales que pasaron por el tamiz de malla 120 y se quedaron en la batea, se clasificaron como materiales finos. Se usa la media geométrica para calcular el tamaño medio de partículas (TMP).

50

Densidad aparente

55

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

Valoración del Aspecto de la Película (FAR)

60 Se obtiene un valor de FAR comparando la película extruida con una serie de patrones de película de referencia, ambas a espesores de 38 μm para la tubería y las resinas moldeadas por soplado. La resina para película se fabrica con un espesor de 25 μm y se compara con los patrones de película de 38 μm . Los patrones están disponibles de The Dow Chemical Company (Método de Ensayo PEG n° 510 FAR). Para todas las resinas excepto las resinas para película, se usó el siguiente método. La resina extruida es resina peletizada que incluye el o los estabilizantes. Se usa una extrusora enfriada con aire, calentada mediante electricidad, MPM Custom Equipment, L/D 20:1, de 38 mm Modelo CE-150-20, con 7 zonas de calentamiento (3 cilindros, 1 entrada, 3 boquillas) para preparar las muestras de película.

65

ES 2 362 047 T3

Una descripción de la extrusora más detallada es como sigue:

Fabricante de la Extrusora: MPM Polymer Systems, Inc.

5 Tipo: Low Boy [Línea Central de 610 mm]

Calentamiento: controladores eléctricos a 425°C

10 Enfriamiento: Sólo en tolva (agua)

Velocidad: Variable.

Fabricante del Tornillo: MPM Polymer Systems, Inc.

15 Tipo: tornillo de polietileno de baja densidad estándar 20:1 perforado en la mitad de la sección de transición.

Diámetro: 38 mm

20 L a D: 20/1.

Fabricante de la Boquilla: MPM Polymer Systems, Inc.

25 Diámetro: 100 mm

Abertura: 0,762 mm

Tipo: Alimentación Lateral Profunda

30 Fabricante del soplador: Buffalo Forge

Amortiguador de control del flujo de aire en la succión

35 Válvula de control del flujo de aire en la descarga

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

Cámara reguladora de aire entre ventilador y aire.

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

Diseño: 708

45 Diámetro: 172 mm de D. I.

Tipo: Reborde ajustable.

Altura de la torre: 914 mm

50 Longitud de la estructura de hundimiento: 343 mm.

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

55 Tornillo neutro

Flujo total del agua de la tolva

Temperaturas (°C)

60 Zona 1 210

Zona 2 210

Zona 3 210

65 Entrada 225

ES 2 362 047 T3

	Adaptador	225
	Zona 1 de la Boquilla	225
5	Zona 2 de la Boquilla	225
	Malla, acero inoxidable, criba 40/40	
	Salida:	
10	Velocidad del Tornillo	6,80 rad/s (65 rpm)
	Razón de Soplado	2/1
15	Anchura de la lámina plana	304,8 mm
	Altura de Helada	254 mm
20	Altura de la Torre	914,4 mm.
	Ensayo de Evaluación de la Película	
	Velocidad de los Rodillos Prensadores	1,29 m/s
25	Calibre de la Película	0,038 mm
	Intervalo para el Calibre de la Película	33 - 43,2 μ m.

30 Se puede ajustar la velocidad del tornillo para dar las proporciones de rendimiento apropiadas. Se mide la altura de la helada a partir del nivel inferior del anillo de aire. Se varía la velocidad de los rodillos prensadores hasta obtener un espesor de película de 38 μ m. Se mide el espesor de película usando un reloj indicador Federal de acuerdo con el método ASTM D 374.

35 Después de que la extrusora haya alcanzado el equilibrio térmico y se esté produciendo una película uniforme, se toma una muestra de película de 3 m de longitud. Las valoraciones se basan en la peor sección vista de cada muestra. Esta valoración se basa en el nivel de geles observados en la película, una terminología general para una imperfección discreta en película de polietileno. Se pueden formar geles a partir de material de alto peso molecular o gasa clara o descolorida u otra contaminación extraña o contaminación cruzada de la resina. Los geles son el defecto más común que se encuentra en las películas y justifican una gran porción de la valoración de la película. Se observaron otros defectos pero normalmente no se incluyen en el valor del aspecto de la película. Si es necesario, se hace referencia a una serie de patrones de película de alta densidad durante esta evaluación. Los valores dados están en incrementos de 40 10 unidades, variando de +50 (el mejor) a -50 (el peor).

45 *Distribución laminar del espesor (LTD)*

Una curva de LTD se refiere a una gráfica del porcentaje en peso como una función del espesor laminar (Lc). Se puede encontrar información adicional en la patente de EE.UU. 4.981.760 y la publicación de EE.UU. 2004/0034169 A1, que se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.

50 Los datos de la LTD se obtienen y analizan de la siguiente manera. Se cortan directamente muestras de los productos de polietileno fabricados. Se toman muestras de DSC de la pared de la tubería, película o placas usadas para mediciones por PENT. También se pueden tomar muestras de los pelets para lograr obtener una percepción del efecto de las condiciones de peletización en la LTD. Si el procedimiento de fabricación no proporcionaba un perfil uniforme de enfriamiento/solidificación, se toman muestras de diferentes partes del producto para reflejar estas diferencias. Esto 55 puede ser importante en tuberías extruidas, si se enfría la tubería desde el exterior al interior mediante agua fría, de manera que la velocidad de enfriamiento disminuye por lo tanto desde el exterior al interior de la pared de la tubería. Para reflejar estas diferencias, se toman al menos tres muestras de la capa exterior, media e interior de la pared de la tubería. Se analizan aproximadamente 10 mg de muestra por DSC usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para comparar mejor las diferencias causadas por variables moleculares, se normaliza la historia de la solidificación de la muestra como sigue: se recristaliza la muestra por fusión de la muestra en el soporte para muestras de DSC a 190°C 60 y después se enfría a 30°C, a la velocidad de 20°C/min, para eliminar desfases en la curva DSC que de lo contrario se podrían observar debido a procedimientos previos de fabricación.

65 Se usa un procedimiento de tres etapas. Primero, se determina la LTD en productos, tales como tuberías o película, por barrido de la muestra desde 30°C a 190°C, a la velocidad de calentamiento de 10°C/min. La característica de la LTD resultante está asociada tanto con las variables del material como con las condiciones del procedimiento. La muestra se mantiene a 190°C durante 1 minuto para relajar completamente las cadenas moleculares. Segundo, se enfría

la muestra a la velocidad de enfriamiento de 20°C/min, de 190°C a 30°C, para permitir que la muestra recristalice en condiciones controladas. La temperatura se mantiene a 30°C durante 1 minuto. Tercero, se calienta la muestra a una velocidad de 10°C/min para determinar la LTD en la muestra recristalizada. Esta LTD se usa para estudiar el efecto de las variables del material por eliminación de los factores de fabricación. Primero, se integra el pico de fusión de DSC. Se registran la temperatura de fusión y el área parcial integrada, correspondiente del pico de fusión. Después se usa la temperatura de fusión para calcular el espesor laminar, l , de cristal de polietileno según la conocida ecuación de Thomson-Gibbs a partir del punto de fusión, T_m .

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\ell \cdot \Delta h_m} \right) \quad (1),$$

en la que T_m° es el punto de fusión de equilibrio de un cristal infinito, σ_e es la energía libre de superficie del plano basal, y Δh_m es la entalpía de fusión por unidad de volumen. En *Die Makromolekulare Chemie*, 1968, 113, 1-22, Illers y Hendus determinaron experimentalmente las constantes en la ecuación (1). Después se puede calcular el espesor laminar, L_c (nm), a partir del punto de fusión, T_m (K).

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

Para una temperatura de fusión dada a partir del pico de fusión de DSC, se obtiene el espesor laminar correspondiente a partir de la ecuación (2). Las distribuciones laminares de espesor también se discuten en *Polymer* vol. 38, n° 23 (1997) por Zhou, Hongi, y Wilkes, cuya descripción se incorpora en esta memoria por referencia. Se usa el área parcial integrada del pico de fusión para calcular el porcentaje en peso diferenciado del cristal para un espesor laminar dado. Se asume que el área parcial, ΔH_i , de un pico de fusión DSC es proporcional al porcentaje en peso del cristal laminar dentro de este área parcial. La diferencia de porcentaje en peso, % en peso, de las láminas en el espesor $L_{c,i}$ se determina después por la ecuación (3).

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

La gráfica del porcentaje en peso del área parcial integrada como una función del espesor laminar da la curva LTD. Además, se puede usar el calor de fusión total del pico de fusión para determinar la cristalinidad. El procedimiento de análisis de los datos detallado se discute a continuación. El análisis de la curva LTD obtenida a partir del procedimiento descrito anteriormente, se puede hacer de forma análoga al análisis de (MWD) o índice de polidispersidad (PDI) basado en el peso molecular medio ponderal (Mw) y numérico (Mn), y por lo tanto se definen el espesor promedio, L_t , y el espesor laminar medio numérico, L_n , por la ecuación (4) y (5), como sigue:

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

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

De manera similar al índice de polidispersidad (PDI = MWD = Mw/Mn) que da información respecto a la distribución de pesos moleculares, se da por lo tanto el índice de dispersidad laminar, LDI, por la ecuación:

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

ES 2 362 047 T3

Por lo tanto, el LDI es una característica cuantitativa de la amplitud de la curva de LTD.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5 Las mediciones térmicas, T_m y T_c , se generan mediante un DSC de TA Instruments Modelo Q1000, equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerador) y un automuestreador. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min desde el principio hasta el fin. Se prensa la muestra en una película delgada usando una prensa a 175°C y una presión máxima de 10,3 MPa durante aproximadamente 15 segundos, después se enfría con aire a temperatura ambiente a presión atmosférica. Después se cortan aproximadamente 3 a 10 mg de material en un
10 disco de 6 mm de diámetro usando una taladradora para papel, se pesa con una precisión de 0,001 mg, se pone en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y después se encierra plegado.

El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica
15 previa. A continuación se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta a continuación hasta 150°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

Cromatografía de permeabilidad en geles (GPC)

20 Se usó el siguiente procedimiento para determinar la arquitectura molecular de diversas composiciones poliméricas. El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de permeabilidad en geles de alta temperatura 150°C Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo 2 Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Se usó el ángulo de 15° en el detector de dispersión de luz para propósitos de cálculos.
25 La toma de datos se realizó usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories.

El compartimento de carrusel se hizo trabajar a 140°C, y el compartimento de columna se hizo trabajar a 150°C.
30 Las columnas usadas fueron 4 columnas Shodex HT 806M de 300 mm y 13 μm , y una columna Shodex HT803M de 150 mm y 12 μm . El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían 200 $\mu\text{g/g}$ de hidroxitolueno butilado (BHT). Se purgaron las dos fuentes de disolvente con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agotaron suavemente a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección
35 usado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 0,67 mililitros/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 g/mol, que estaban dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol, y 0,05 gramos en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha se pasaron primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares
40 de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación 8 (como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci Polym. Let.*, 6, 621 (1968):

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

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

Se realizó el procedimiento sistemático para la determinación de desplazamientos de multi-detector de un modo coherente con lo publicado por Balke, Mourey *et al.* (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Cap. 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Cap. 13, (1992)), que optimiza los resultados logarítmicos del doble detector desde el poliestireno de distribución ancha Dow 1683 hasta los resultados de la calibración de la columna de patrones de distribución estrecha a partir de la curva de calibración de patrones de distribución estrecha usando programas informáticos domésticos.

60 Los datos de peso molecular para la determinación de desplazamiento se obtuvieron de un modo consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada usada para la determinación del peso molecular se obtuvo del área de índice de refracción de la muestra y de la calibración del detector de índice de refracción a partir de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular,
65 que se midió con referencia al patrón 1475 de homopolímero de polietileno NIST. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

ES 2 362 047 T3

El cálculo del peso molecular se realizó usando programas informáticos domésticos. El cálculo del peso molecular medio numérico, del peso molecular medio ponderado y del peso molecular medio z se hizo de acuerdo con las siguientes ecuaciones, asumiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción en peso. La señal del refractómetro, restando la línea de referencia, puede sustituirse directamente por la fracción en peso en las ecuaciones mostradas a continuación. Obsérvese que el peso molecular puede ser a partir de la curva de calibración convencional o el peso molecular absoluto a partir de la relación entre la dispersión de la luz y el refractómetro. En un cálculo mejorado de peso molecular medio z, la señal de dispersión de la luz restando la línea de referencia, puede sustituirse por el producto del peso molecular medio ponderado y la fracción en peso en la siguiente ecuación (9):

$$\begin{array}{l}
 \text{a) } \overline{M}_n = \frac{\sum w f_i}{\sum (w f_i / M_i)} \qquad \text{b) } \overline{M}_w = \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i} \qquad \text{c) } \overline{M}_z = \frac{\sum (w f_i * M_i^2)}{\sum (w f_i * M_i)} \qquad (9).
 \end{array}$$

El término “bimodal”, como se usa en esta memoria, significa que la MWD en una curva de GPC presenta dos componentes poliméricos, en la que un componente polimérico puede existir incluso como una joroba, hombro o cola, en relación con la MWD del otro componente polimérico. Una MWD bimodal se puede descomponer en dos componentes: componente de LMW y componente de HMW. Después de la descomposición, se puede obtener la anchura del pico a la mitad de su máximo (WAHM, por sus siglas en inglés) y el peso molecular medio (Mw) de cada componente. Después se puede calcular el grado de separación (DOS) entre los dos componentes mediante la ecuación 10:

$$\text{DOS} = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{\text{WAHM}^H + \text{WAHM}^L} \qquad (10),$$

en la que M_w^H y M_w^L son los respectivos pesos moleculares medios ponderados del componente de HMW y del componente de LMW; y WAHM^H y WAHM^L son las anchuras de los picos respectivas a la mitad del máximo de la curva de distribución de pesos moleculares descompuesta, para el componente de HMW y componente de LMW.

El DOS para la nueva composición es aproximadamente 0,01 o mayor. En algunas realizaciones, el DOS es mayor que aproximadamente 0,05; 0,1; 0,5 ó 0,8. Preferiblemente, el DOS para los componentes bimodales es al menos aproximadamente 1 o mayor. Por ejemplo, el DOS es al menos aproximadamente 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, ó 5,0. En algunas realizaciones, el DOS es entre aproximadamente 5,0 a aproximadamente 100, entre aproximadamente 100 a 500, o entre aproximadamente 500 a 1.000. Debe observarse que el DOS puede ser cualquier número en el intervalo anterior. En otras realizaciones, el DOS excede de 1.000.

Hinchamiento

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

Reología

La muestra se moldea por compresión en un disco por medición de la reología. Los discos se preparan prensando las muestras en placas de 1,8 mm de espesor y posteriormente se cortan con en discos de 25,4 mm. El procedimiento de moldeado por compresión es como sigue: 185°C durante 5 min a 689 kPa; 185°C durante 3 min a 10,3 MPa; enfriamiento a 15°C/min a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

La reología de la resina se mide en el Reómetro ARES I (Sistema de Expansión Reométrico Avanzado). El ARES es un reómetro de tensión controlada. Un operador rotatorio (servomotor) aplica deformación de cizalladura en forma de tensión a una muestra. En respuesta, la muestra genera un par, que se mide a través del transductor. La tensión y el par se usan para calcular propiedades dinámico - mecánicas, tales como el módulo y la viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se miden en la masa fundida usando una instalación de placa paralela, a tensión constante (5%) y temperatura constante (190°C) y como una función de frecuencia variable (de 0,01 a 100 ó 500 s⁻¹). El módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), tan delta y viscosidad del complejo (eta*) de la resina, se determinan usando el programa informático Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

La caracterización reológica de baja cizalladura se lleva a cabo en un Rheometrics SR5000 en modo de tensión controlada, usando una instalación fija de placas paralelas de 25 mm. Se prefiere este tipo de geometría a la de cono y placa porque requiere un flujo prensado solo mínimo durante la carga de la muestra, reduciendo las tensiones residuales.

ES 2 362 047 T3

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

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

El dato del estado estacionario de la fluencia, se combina con la curva de viscosidad de DMS para extender el intervalo accesible de velocidades de cizalladura a 10⁻⁶ 1/s y se equipa con el modelo Carreau-Yasuda de 4 parámetros:

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

Contenido antioxidante por cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC)

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

Preparación de la muestra: Se pulverizan pelets de poliolefina usando un Triturador Retsch Modelo ZM100 equipado con un tamiz de 1,0 mm. El tamiz de 1,0 mm produce partículas con un tamaño medio de 0,5 mm. Los pelets y el triturador se enfrían con nitrógeno líquido previamente a la trituración. Se ponen aproximadamente 2 gramos de polímero en un vaso de poliestireno y se añaden aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido para enfriar el polímero. Se vierten aproximadamente 50 ml de nitrógeno líquido en el embudo del triturador para enfriar las partes mecánicas, seguido del vertido del líquido y los pelets del vaso de poliestireno en el triturador.

Extracción: Se extraen 5 gramos del polvo con 40 ml de disulfuro de carbono (C₂S) por agitación con un agitador automático durante 72 horas. Se toman 5 ml del extracto de la capa inferior transparente, clara, del extracto de CS₂ y se secan bajo una corriente de nitrógeno seco fluyendo poco a poco. El residuo resultante se disuelve en 5 ml de isopropanol con calentamiento suave en un baño de vapor, se enfría y se filtra usando un filtro de jeringa de 0,2 µm en un vial para muestras para HPLC y se analiza por HPLC según el siguiente procedimiento.

El instrumento de HPLC es un HP 1090 disponible en Hewlett-Packard, Inc. con una columna Thermo Hypersil de Keystone Scientific. El empaquetamiento de la columna es de Waters Spherisorb ODS 2. El tamaño de la columna es 150 x 4,6 mm, tamaño de poros 80 angströms y tamaño de partículas 3 µm. El disolvente inicial es una mezcla que consiste en agua al 30% y acetonitrilo al 70%. A los 10 minutos, se introduce acetonitrilo al 100%, después a los 15 minutos se introduce una mezcla que consiste en acetonitrilo al 80% e isopropanol al 20%. El tiempo total de barrido es 20 minutos con un caudal de 1 ml por minuto. Se controla la longitud de onda a 276 nm.

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

Temperatura de fragilidad

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

Estabilidad térmica

La estabilidad térmica se mide de acuerdo con el método ASTM D-3350-02, sección 10.1.9. por una técnica de DSC. La Estabilidad térmica también se denomina tiempo de inducción de oxidación, con el tiempo para fractura medido a 210°C. Las muestras de ensayo tomadas de tuberías o accesorios hechos de material virgen se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se siguen las indicaciones del fabricante del instrumento (DSC) en relación a la calibración y funcionamiento, excepto cuando hay conflicto con otras partes de la sección 10.1.9. La resina basada

ES 2 362 047 T3

en polietileno contiene suficiente antioxidante, de modo que la temperatura mínima de inducción es 220°C, cuando se ensaya de acuerdo con la sección 10.1.9.

La g' promedio

5

La g' se expresa como la relación de la viscosidad intrínseca de la presente composiciones de polietileno de alta densidad a la viscosidad intrínseca de un polímero lineal de referencia. La g' promedio se determinó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

10 El sistema cromatográfico consistía en un cromatógrafo Waters (Millford, MA) de alta temperatura, 150°C, equipado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo 2 Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040, un detector de infrarrojo IR4 de Polymer Char (Valencia, España), y un viscosímetro de capilaridad 4 Viscotek 150R (Houston, TX). Se usó un ángulo de 15 grados en el detector de dispersión de luz para propósitos de cálculos. La toma de datos se realizó usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 15 4 canales. El sistema se equipó con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimento de carrusel se hizo trabajar a 140°C, y el compartimento de columna se hizo trabajar a 150°C. Las columnas usadas eran 4 columnas de dispersión de luz de lecho mixto "Mixed A-LS" de 20 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente usado era 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon con una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de 20 muestras contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se purgaron las dos fuentes de disolvente con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante 4 horas. El volumen de inyección usado era 200 microlitros y el caudal era 1 mililitros/minuto.

25 La calibración del juego de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, y se dispusieron en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 30 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha se pasaron primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

35

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

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,43 y B es igual a 1,0.

40 Se realizó el procedimiento sistemático para la determinación de desplazamientos de multi-detector de un modo consistente con el publicado por Balke, Mourey y col. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Cap. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Cap. 13, (1992)), que optimiza los resultados del logaritmo (MW y IV) de detector triple de poliestireno ancho Dow 1683 hasta los resultados de calibración de columna de patrón estrecho de la curva de calibración de patrones estrechos usando un software. Los datos de peso molecular para la determinación de desplazamiento se obtuvieron de un modo consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración global inyectada usada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y de la calibración del detector para el índice de refracción de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 de peso molecular. Se asumió que las 45 concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

50

La g' promedio se calculó para las muestras como se indica a continuación:

- 55 1. Se calibraron los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración con homopolímero de polietileno NBS 1475 (o una referencia equivalente);
2. Se corrigieron los desplazamientos del detector de dispersión de luz y de viscosímetro referidos al detector de concentración tal como se describe en la sección de calibrado;
- 60 3. Se restaron los valores de referencia de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración, y se fijaron las ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo de volúmenes de retención de bajo peso molecular en el cromatograma de dispersión de luz que era observable a partir del cromatograma del refractómetro;
- 65 4. Se estableció una recta de referencia Mark-Houwink de homopolímero de polietileno lineal inyectando un patrón con una polidispersidad de al menos 3,0, se calculó el archivo de datos (del anterior método de calibrado) y se registró la viscosidad intrínseca y el peso molecular de los datos corregidos de masa constante para cada lámina cromatográfica;

ES 2 362 047 T3

5. La muestra de HDPE de interés se inyectó y se calculó el archivo de datos (a partir del anterior método de calibración), y se registró la viscosidad intrínseca y el peso molecular a partir de los datos corregidos de masa constante para cada lámina cromatográfica;
6. La viscosidad intrínseca del homopolímero lineal de referencia se desplazó por el siguiente factor: $IV = IV + 1/(1+2*SCB/1.000C*longitud \text{ del punto de ramificación})$, en donde IV es la viscosidad intrínseca de la muestra de HDPE de interés, SCB/1.000C se determinó a partir de RMN de ¹³C, y la longitud del punto de ramificación es 2 para buteno, 4 para hexeno ó 6 para octeno);
7. La g' promedio se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$g' = \frac{\sum_{j=\text{donde } M > 40.000}^{M \text{ superior}} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{L,j}} \right)^M \right] + \sum_{j=M \text{ inferior}}^{\text{donde } M > 40.000} c_j}{\sum_{j=M \text{ inferior}}^{M \text{ superior}} c_j}$$

En la ecuación anterior, c es la concentración de la lámina, IV es la viscosidad intrínseca del HDPE, y IV_L es la viscosidad intrínseca del homopolímero de polietileno lineal de referencia (corregido para las SCB (ramificaciones de cadena corta) de la muestra de HDPE de interés) al mismo peso molecular (M). Se supuso que la relación de IV era la unidad para pesos moleculares inferiores a 40.000 a fin de contabilizar la dispersión natural de los datos de dispersión de luz.

La composición de polietileno puede tener una g' promedio igual o mayor que 1, medido por la GPC de triple detector como se ha descrito antes. Como se ha descrito antes, la g' se expresa como la relación de la viscosidad intrínseca de la presente composición de polietileno de alta densidad frente a la viscosidad intrínseca de un polímero lineal de referencia. Si la g' es igual o mayor que 1, entonces la muestra que se analiza se considera lineal y si la g' es menor que 1, entonces, por definición, es un polímero ramificado comparado con un polímero lineal. Sin embargo, los métodos de ensayo actuales pueden estar sometidos a errores en su precisión y exactitud; por lo tanto, se deben tener en cuenta las etapas adecuadas para dichos errores de precisión. Por lo tanto, desviaciones pequeñas, por ejemplo valores menores que, o iguales a 0,012, desde la unidad, es decir 0,988 se definirían todavía como polímeros lineales.

Mediciones de las propiedades de la película

Se obtuvieron valores de resistencia al desgarro usando un máquina para ensayos de desgarro de Elmendorf según la norma ASTM D-1922-06a. Para cada muestra de película se ensayaron de 10 a 15 muestras tanto en la dirección de la máquina (MD) como en dirección transversal/perpendicular (TD/CD).

El ensayo de impacto por caída de dardo se midió de acuerdo con el Método A y Método B de ASTM D 1709-04, si no había fracturas por el Método A, por la técnica de la escalera, con el dardo dejado caer alrededor de la circunferencia de la muestra de película, usando muestras de película con el espesor adecuado. Las muestras se tomaron de una línea de película soplada después de al menos 3 min de soplado de la película con un reborde de la boquilla limpio para evitar marcas. Las películas se envejecieron en condiciones de laboratorio estándar de 23°C y 50% de humedad relativa, durante un periodo de al menos 40 horas. Los métodos de ensayo A y B se usan para establecer el peso del dardo cuando se fractura 50% de las muestras de ensayo en las condiciones especificadas.

El método de ensayo A usa un dardo con una cabeza semiesférica de 38,10 ± 0,13 mm de diámetro, dejado caer desde una altura de 0,66 ± 0,01 m. Este método de ensayo se puede usar para películas, cuya resistencia al impacto requiere masas de aproximadamente 50 g o menos, a aproximadamente 2 kg, para producir fractura.

El método de ensayo B usa un dardo con una cabeza semiesférica de 50,80 ± 0,13 mm de diámetro, dejado caer desde una altura de 1,50 ± 0,03 m. Su intervalo de aplicación es de aproximadamente 0,3 kg a aproximadamente 2 kg.

La resistencia al impacto no se puede normalizar a lo largo de un intervalo de espesor, puesto que no existe una correlación sencilla entre el espesor de la película y la resistencia al impacto. Los datos de estos métodos de ensayo son comparables solo para muestras de ensayo que no varían más de ± 25% del espesor nominal o medio de las muestras ensayadas.

Las propiedades de tracción de la película se midieron de acuerdo con el método ASTM D-882-02.

El brillo de la película se midió de acuerdo con el método ASTM D-2457-03 (brillo a 45 grados).

La turbidez de la película se midió de acuerdo con el método ASTM D-1003-00 (Método A).

La resistencia a la perforación se midió de acuerdo con el método ASTM D-5748-07.

ES 2 362 047 T3

El COF O/I se midió de acuerdo con el método ASTM D-1894-06.

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la invención y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la invención.

5 Ejemplos de la invención

Los siguientes ejemplos son para ilustrar esta invención y no para limitarla. Las relaciones, partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

10 Muestras de la invención: I922; I515; I516; I513; I514; I517; y D20.

Muestras comparativas: C918; C919; C920; C921; C923; C924; C636; C024; C025; C453; C454; C586; C587; C588; C589; C590; C591; C592; C510; C512.

15 Muestras competitivas: COM049; y COM769.

Los perfiles de ATREF-DV de varias composiciones se muestran en las Figuras 1-29.

20 *Preparación del catalizador*

Preparación del precursor del catalizador

Para los ejemplos de la invención y comparativos, se preparó un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en un recipiente revestido de vidrio de 7.500 litros, equipado con un control de presión y de temperatura y un agitador de turbina. En todo momento se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm H₂O). Se añadió tetrahidrofurano (4.800 kg, < 400 ppm H₂O) al recipiente. El tetrahidrofurano se recuperó de un secador de ciclo cerrado, y contenía aproximadamente 0,1 por ciento de Mg y 0,3 por ciento de Ti. Se añadió una “disolución al 11 por ciento en THF” de trietilaluminio para depurar el agua residual. El contenido del reactor se calentó a 40°C, y se añadieron 6 kg de magnesio metal granular (tamaño de partículas de 0,1-4 mm), seguido de 97,3 kg de tetracloruro de titanio, añadido a lo largo de un periodo de media hora.

La mezcla se agitó continuamente. La reacción exotérmica resultante de la adición de tetracloruro de titanio produjo una subida de la temperatura de la mezcla a aproximadamente 44°C. Después, la temperatura se elevó a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas, y después se enfrió a 50°C. Al final de este tiempo se añadieron 238 kg de dicloruro de magnesio, y se inició el calentamiento para subir la temperatura a 70°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante otras 5 horas, después se enfrió a 35°C y se filtró a través de un filtro de n° de malla 100 (150 µm) para separar los sólidos.

40 Se añadió sílice de pirólisis (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (368 kg) a la disolución de precursor anterior, a lo largo de un periodo de 1 hora. La mezcla se agitó mediante un agitador de turbina durante este tiempo, y después durante 4 horas, para dispersar completamente la sílice. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40°C durante todo este periodo, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco en todo momento. La suspensión resultante se secó por atomización usando un secador de atomización de ciclo cerrado de 2,4 m de diámetro equipado con un atomizador rotatorio. El atomizador rotatorio se ajustó para dar partículas de catalizador con un D50 del orden de 20-30 µm. La sección lavadora del secador por atomización se mantuvo a aproximadamente de +5 a -5°C.

Se introdujo nitrógeno gaseoso en el secador por atomización a una temperatura de entrada de 140 a 165°C, y se hizo circular a una velocidad de aproximadamente 1000-1800 kg/h. La suspensión de catalizador se alimentó en el secador a una temperatura de 35°C y a una velocidad de 65-150 kg/h, o suficiente para dar una temperatura de salida del gas en el intervalo de 100-125°C. La presión de atomización se mantuvo ligeramente por encima de la atmosférica. Las partículas de catalizador resultantes se mezclaron con aceite mineral (Kaydol™ 350, disponible en Witco Corporation), bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente revestido de vidrio de 400 litros, equipado con un agitador de turbina para formar una suspensión que contenía aproximadamente 28 por ciento del precursor de catalizador.

55 *Preactivación parcial del precursor de catalizador*

En algunas polimerizaciones (reducción 0017 indicada), el precursor de catalizador se preactivó parcialmente. La suspensión en aceite mineral del precursor se activó parcialmente por contacto a temperatura ambiente con una disolución al 30 por ciento en aceite mineral de cloruro de dietilaluminio (DEAC), una disolución al 50 por ciento en aceite mineral de tri-n-hexilaluminio (TNHA), o una mezcla secuencial de ambos activadores. La suspensión de precursor de catalizador se añadió a un recipiente de mezcla a temperatura ambiente en una cantidad menor que una cantidad estequiométrica, basado en la base de Lewis presente en el precursor. Se añadió una cantidad de activador adecuada mientras se agitaba. Si se usaban ambos activadores, la disolución de DEAC se añadió primero y la suspensión se agitó durante 1 hora, seguido de la adición de la disolución de TNHA, seguido de agitación durante otras 2 horas. Si solo se usaba el activador DEAC o TNHA, a la adición le siguió la agitación durante al menos 1 hora antes de usarlo. Después de la activación parcial, la suspensión que contenía el precursor parcialmente activado se retuvo a temperatura ambiente antes de usarlo.

ES 2 362 047 T3

Polimerización representativa

Para los ejemplos de la invención y comparativos, se copolimerizó etileno con 1-hexeno en 2 reactores de lecho fluidizado. Cada polimerización se llevó a cabo de forma continua después de alcanzar el equilibrio, en las respectivas condiciones, como se presenta en las respectivas Tablas 2A-6I, mostradas a continuación. La polimerización se inició en el primer reactor por alimentación continua del catalizador (catalizador de Ziegler/Natta) y cocatalizador (trialquilaluminio) en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. El copolímero resultante mezclado con catalizador activo se retiró del primer reactor y se transfirió al segundo reactor usando el gas del segundo reactor como medio de transferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. Se introdujo etileno, 1-hexeno e hidrógeno en el segundo reactor donde los gases entran en contacto con el polímero y catalizador del primer reactor. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, producen el resto de la presión tanto en el primer como en el segundo reactor. En el segundo reactor, el cocatalizador se introdujo de nuevo. La mezcla de producto final se retiraba de forma continua.

TABLA 2A

Muestras de la invención

MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Tipo	reducción 0017	Precursor				
CONDICIONES DE REACCIÓN (Primer reactor)						
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Presión parcial de C2, MPa	0,22	0,09	0,22	0,19	0,19	0,25
Relación molar H2/C2	0,034	0,034	0,034	0,034	0,035	0,034
Relación molar C6/C2	0,070	0,070	1,57	0,080	0,081	0,087
etileno Kg/h	10,0	9,3	9,3	9,6	8,90	12,39
hexeno Kg/h	0,5	0,4	0,4	0,5	0,50	0,59
Hidrógeno g/h	2,9	2,6	2,7	2,5	2,32	2,91
Nitrógeno Kg/h	2,8	2,8	2,8	2,7	2,63	2,04
Etileno % en moles	10,3	9,9	10,0	9,0	8,8	11,4
Hexeno % en moles	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	1,0
Hidrógeno % en moles	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Isopentano % en moles	7,8	6,5	6,7	8,0	6,7	8,0
Nitrógeno % en moles	80,3	82,9	82,6	81,9	83,9	78,9
Cat cc/h	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	14,4
Velocidad de producción de E.B., Kg/h	11,4	10,9	10,9	10,9	10,94	15,80
Peso del lecho, kg	31,24	31,60	31,60	31,96	31,96	31,10
DLF (g/cm ³)	0,344	0,359	0,362	0,364	0,372	0,189
Volumen del lecho, m ³	0,27	0,30	0,30	0,30	0,30	0,33
Tiempo de permanencia, h	2,7	2,9	2,9	2,9	2,9	2,0
RET kg/h.m ³	41,65	36,85	36,85	36,85	36,85	48,06
VSG m/s	0,79	1,10	1,40	1,71	2,01	3,54

ES 2 362 047 T3

TABLA 2B

Muestras de la invención

MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)						
índice de fluidez, dg/min I21	0,59	0,56	0,50	0,62	0,57	0,55
índice de fluidez, dg/min I2						
Densidad, g/cm ³	0,9250	0,9246	0,9257	0,9235	0,9232	0,9231
VFF	-	-	-	-	-	-
Titanio, ppmw	1,9	2,0	2,1	1,9	2,0	1,8
Aluminio ppmw	87,5	93,2	97,7	93,9	94,9	70,1
relación	83,7	81,3	81,3	87,9	84,8	70,9
Densidad aparente, g/cm ³	0,284	0,280	0,279	0,272	0,274	0,248
APS, mm	0,813	0,762	0,737	0,787	0,711	0,965
Finos, % en peso malla 120 LT	1,5	1,3	1,5	1,6	2,8	0,7
Análisis por GPC						
Convencional						
M _n	73300,0	70700,0	71100,0	66200,0	65500,0	
M _w	323000,0	320000,0	315000,0	306000,0	270000,0	
M _w /M _n	4,41	4,53	4,43	4,62	4,12	
M _z	911000,0	930000,0	849000,0	842000,0	711000,0	
Absoluto						
M _n	83100,0	81300,0	84400,0	76400,0	75800,0	
M _w	367000,0	361000,0	360000,0	350000,0	310000,0	
M _z	1031000,0	1008000,0	1000000,0	1000000,0	854000,0	
M _z /M _p	2,81	2,79	2,78	2,86	2,75	
g	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 2C

Muestras de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)						
Temp. °C	95,0	95,0	95,0	94,9	95,0	94,9
Presión, MPa	2,738	2,738	2,737	2,736	2,738	2,359
Presión parcial C2, MPa	0,656	0,648	0,639	0,702	0,590	0,750
Relación molar H2/C2	0,4	0,7	0,5	0,3	0,9	0,5
Relación molar C6/C2	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Etileno Kg/h	14,12	11,99	12,26	17,16	6,54	16,62
Hexeno Kg/h	0,41	0,41	0,36	0,36	0,23	0,50
Isopentano Kg/h	0,14	0,00	0,00	0,00	0,32	0,45
Nitrógeno Kg/h	9,31	6,99	7,90	9,81	6,49	6,58
Etileno % en moles	23,1	22,8	22,5	24,7	20,7	12,34
Hexeno % en moles	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	1,0
Hidrógeno % en moles	9,0	15,6	10,9	7,4	18,0	15,3
Isopentano % en moles	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0	0,3
Nitrógeno % en moles	63,9	59,1	63,7	64,1	58,8	52,2
Velocidad de producción E.B., Kg/h	8,13	6,67	7,81	9,67	6,17	11,08
Peso del lecho, kg	48,76	48,99	48,71	48,85	48,62	45,45
Densidad del lecho fluidizado (g/cm ³)	0,215	0,216	0,216	0,205	0,215	0,215
Volumen del lecho, m ³	0,31	0,34	0,34	0,34	0,34	0,37
Tiempo de permanencia, h	2,50	2,79	2,61	2,38	2,84	1,69
Rendimiento espacio-tiempo, Kg/m ³ .h	62,48	51,26	54,47	60,88	49,66	73,69
Velocidad del Gas Superficial m/s	0,52	0,49	0,52	0,52	0,49	0,52

ES 2 362 047 T3

TABLA 2D

Muestras de la invención

MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)						
índice de fluidez, dg/min I21 (G)	8,1	9,0	8,4	8,4	10,1	9,4
índice de fluidez, dg/min I2 (G)	0,16	0,15	0,14	0,18	0,15	0,17
Densidad, g/cm ³ (G)	0,9394	0,9406	0,9407	0,9390	0,9406	0,9392
MFR (MI21/MI2) (G)	51,3	59,3	57,8	46,0	68,3	0,721
Titanio, ppmw (G)	1,0	1,6	1,1	1,0	1,2	0,9
Aluminio ppmw (G)	60,7	66,1	65,1	56,3	72,2	45,6
Al/Ti (G)	112,4	75,1	105,1	98,5	106,8	89,1
Densidad aparente, g/cm ³ (G)	0,324	0,330	0,322	0,314	0,330	0,288
APS, mm (G)	0,762	0,686	0,686	0,762	0,711	0,889
Materiales finos. % en peso menor de n° de malla 120 (G)	2,2	2,9	2,0	2,2	3,5	1,3
fracción % por equilibrio energético (G)	58,3	61,9	58,2	53,0	63,9	58,8
fracción % calculada (G) [% fracción = peso de HMW/(suma de pesos (HMW + LMW)) x 100]	48,5	53,3	49,2	43,0	54,4	48,5
MI2 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,16	0,17	0,16	0,18	0,14	0,19
MI5 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,54	0,63	0,54	0,65	0,55	0,70
MI10 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	1,80	1,03	1,88	0,0528	1,96	2,34
MI21 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	7,75	11,10	8,85	8,88	10,33	11,34
MFR (I21/I2) (P) ASTM D -1238-04	49,9	67,2	56,6	48,4	72,9	59,8
MFR (I21/I5) (P) ASTM D -1238-04	14,2	17,6	16,4	13,7	18,8	16,2
MFR (I10/I2) (P) ASTM D -1238-04	11,6	13,7	12,0	11,3	13,8	12,3
Densidad (g/cc) (P) ASTM D -792-00	0,9445	0,9464	0,946	0,9447	0,9457	0,945
Estructura por IR (P)						
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,02	0	0,013	0,015	0,0012	0,024
Vinilos/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,21	0,25	0,22	0,2	0,22	0,18
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D2238-1999	3	3,4	2,8	3,1	4,1	3,5
G = Polímero granular P = Polímero peletizado con aditivos y pigmentos						
[% fracción (calculada) = (peso de HMW/ suma de pesos (HMW + LMW)) x 100]						

ES 2 362 047 T3

TABLA 2E

Muestras de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Análisis de aditivos						
Irganox 1010 ppm	1372	1378	1309	1396	1484	1409
Irgafos 168 ppm total	1601	1523	1544	1608	1596	785
Irgafos 168 ppm Activo	1108	1350	1196	1064	1339	815
Irgafos 168 ppm Inactivo	492	173	348	544	257	1,600
Porcentaje Activo 1-168	69,3	88,6	77,5	66,2	83,9	49,1
Viscosidad RMS-100 MPa a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	83172	81192	90984	68549	91009	784000
Viscosidad RMS-800 MPa a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹	2653	2267	2547	2659	2296	24093
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	0,289	0,298	0,	0,268	0,308	0,324
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,1 s ⁻¹	0,418	0,432	0,443	0,387	0,448	0,438
Relación de viscosidades de los datos 0,01/100	12,71	35,8	35,7	25,8	39,6	32,5
Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)	10,5	9,1	10,5	9,5	10,5	9,5
Velocidad Rheotens (mm)	125	125	145	140	125	145
Punto de fusión por DSC (°C) ASTM D -3418-03	128,54	128,84	128,74	128,6	128,28	129,27
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	187,2	192,1	189,5	187	190,2	177,3
Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	117,08	117,03	117,34	117,09	116,91	115
Calor de Cristalización (J/g) ASTM D -3418-03	184,1	191,3	188,8	187,1	192,1	172,4
Tiempo de inducción en DSC (min)	69,16	50,81	84,24	~40	85,46	
ASTM D -3350-05						
Temp. de inducción en DSC (°C)	244,8	238,9	238,8	243,4	249,5	
ASTM D -3350-05						
% en peso de hexano por RMN C13	2,3	2,2	2	2,2	2,5	2,5
ASTM D -5017-91						
Ramificaciones/1000C en la cadena principal ASTM D-5017-91	3,7	3,6	3,3	3,3	3,8	
Fracción HD Atref (%)	75,2	76,3	78,2	80,9	72,5	77
Temperatura mínima(C)	86	86	86,1	86,1	86,1	86
Porción de SCB	13,9	11,6	9,7	10,3	15,6	11
Temperatura mínima de la porción de SCB (C)	52	52	58	62	51	60
Distribución de Mv de SCB	93249	92200	97395	98596	80000	90569
Purga ATREF (%)	10,9	12,1	12,1	8,8	11,9	12,0

ES 2 362 047 T3

TABLA 2F

Muestras de la invención

5	MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
	Mv Purga	59223	52362	57004	39936	44738	74334
	Mv medio total por ATREF	89540	87380	92508	93434	75803	88621
10	Viscosidad Dv ATREF - rampa de temperatura (región 70 -90°C)	-0,0041	-0,015	-0,019	-0,015	-0,0093	-0,013
	Resultados del triple detector						
15	GPC Convencional						
	M _n	30920	24880	28,400	36700	24310	27380
	M _w	201830	198560	198610	194360	199440	128890
20	M _z	801400	839800	800000	770200	804700	426900
	M _w /M _n	6,5	8,0	7,0	5,3	8,2	4,7
	GPC absoluta						
25	M _n	29684	24615	28616	35350	23440	27980
	M _w	219050	210860	214870	208740	211090	158820
	M _w (abs)/M _n abs	7,4	8,6	7,5	5,9	9,0	5,7
30	M _z (BB)	815800	830100	813700	775900	854300	570600
	M _z (abs)	898400	902100	886800	906300	953400	969800
35	M _z +1 (BB)	1467700	1459100	1453200	1407700	1486600	1164800
	M _z (abs)/M _w	4,1	4,3	4,1	4,3	4,5	6,1

TABLA 2G

Muestras de la invención

45	MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
	Propiedades de la placa						
	PENT (2,4 MPa) h ASTM D -1473-01	>9,300	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>15,000 (en ensayo)
50	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	rotura incompleta sin lectura disponible	178 y rotura incompleta	rotura incompleta sin lectura disponible	rotura incompleta sin lectura disponible	221 y rotura incompleta	196
55	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²) ASTM F-2231-02	189	109,8	156	169	116	
60	Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	941,2	1043,9	997,0	944,6	955,0	959,8
	DT (desviación típica)	71,2	31,3	46,2	64,2	59,7	60,8
65	Módulo Secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	629,5	681,2	667,4	634,3	656,4	676,4

ES 2 362 047 T3

TABLA 2G (continuación)

5	MUESTRA N°	I513	I514	I515	I516	I517	I922
	DT	15,9	15,0	14,5	11,2	13,2	14,9
	Módulo Secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	755,7	823,3	802,6	759,8	787,4	809,5
10	DT	23,7	20,0	20,7	18,6	17,2	21,4
	Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D -638-03	36,73	34,96	36,41	38,37	35,63	33,92
15	DT	1,59	3,28	0,86	1,57	1,41	3,74
	% Alargamiento ASTM D-638-03	730	730	730	731	693	698
20	DT	13	25	20	12,6	15	35
	Resistencia elástica (MPa) ASTM D-638-03	16,96	17,86	17,72	17,88	18,62	17,49
25	DT	0,37	~0,28	0,40	1,36	1,85	0,26
	Límite de fluencia (%) ASTM D -638-03	4,1	4	3,8	4,97	5,8	4,85
30	DT	0,17	0,1	0,1	1,84	2,8	0,28
	Propiedades de estallido						
35	10**5 intercepta a 23°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>9,29	>9,19	>9,36	>9,20	>9,42	9,23
40	10**5 intercepta a 60°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>6,63*	>6,66*	>6,64*	>6,74*	>6,68*	6,78
45	Horas en el ensayo a 60°C	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>14084
50	Ensayo de validación a 90°C (Tensión circular 4,76 MPa para >3800 horas) PPI TR Sección n° 3 F.4.2.1	en curso	en curso	en curso	Pasa	en curso	Pasa
	* Todavía en ensayo						

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 3A

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
Tipo	Precursor	Precursor	Precursor	Precursor	reducción 0017
Primer reactor					
CONDICIONES DE REACCIÓN					
Temp. °C	80	80	80	80	80
Presión parcial de C2, MPa	0,17	0,17	0,19	0,19	0,23
Relación molar H2/C2	0,027	0,015	0,023	0,022	0,030
Relación molar C6/C2	0,08	0,125	0,105	0,125	0,087
Etileno Kg/h	9,67	10,17	10,44	11,03	9,40
Hexeno Kg/h	0,54	1,00	0,91	1,09	0,59
Hidrógeno g/h					2,68
Isopentano Kg/h	0	0	0,91	0,91	0,0
Nitrógeno Kg/h					2,68
Etileno % en moles					10,8
Hexeno % en moles					0,9
Hidrógeno % en moles					0,3
Isopentano % en moles					7,5
Nitrógeno % en moles					80,8
Cat. cc/h					2,2
Velocidad de producción de E.B., Kg/h	11,80	12,71	12,71	13,62	11,35
Peso del lecho, kg					28,74
DLF (g/cm ³)					0,341
Volumen del lecho, m ³					0,24
Tiempo de permanencia, h	3,88	3,47	3,66	2,88	2,5
RET kg/h.m ³	41,65	46,46	35,24	52,87	46,46
VSG m/s					0,49

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 3B

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
	RESINA					
	PROPIEDADES DE LA (Primer reactor)					
10	índice de fluidez, dg/min I21	0,44	0,45	0,43	0,44	0,63
	índice de fluidez, dg/min I2					
	Densidad, g/cm ³	0,9238	0,9166	0,9187	0,9162	0,9230
15	VFF					-
	Titanio, ppmw	2,73	2,28	2,21	2,43	1,7
20	Aluminio ppmw	76,5	68,3	99,7	90,9	82,7
	relación					85,5
	Densidad aparente, g/cm ³	0,301	0,287	0,290	0,280	0,240
25	APS, mm	0,691	0,803	0,787	0,734	0,838
	Finos, % en peso malla 120 LT	2,7	1,9	2,1	2,3	0,5
	Análisis por GPC					
30	Convencional					
	M _n					66400,0
	M _w					262300,0
35	M _w /M _n					3,95
	M _z					714000,0
	Absoluto					
40	M _n					88900,0
	M _w					316000,0
	M _z					936000,0
45	M _z /M _p					2,96
	g'					1,03
50	Fracción en peso <1.000.000					0,957

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 3C

Muestras comparativas

MUESTRA Nº	C024	C025	C453	C454	C510
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)					
Temp, °C	100	100	100	100	95,0
Presión, MPa	2,74	2,74	2,57	2,71	2,738
Presión parcial de C2, MPa (psi)	0,54	0,60	0,57	0,64	0,72
Relación molar H2/C2	1,75	1,75	1,75	1,75	0,5
Relación molar C6/C2	0,053	0,025	0,015	0,025	0,02
Etileno Kg/h	9,90	11,17	8,54	12,67	11,76
Hexeno Kg/h	0,59	0,27	0,18	0,41	0,32
Isopentano Kg/h					0,23
Nitrógeno Kg/h					6,63
Etileno % en moles					25,4
Hexeno % en moles					0,6
Hidrógeno % en moles					12,7
Isopentano % en moles					1,0
Nitrógeno % en moles					59,5
Velocidad de producción de E.B., Kg/h	8,85	9,53	7,54	10,22	7,72
Peso del lecho, kg	60,11	60,70	53,07	53,35	49,17
Densidad del lecho fluidizado g/cm ³					0,199
Volumen del lecho, m ³					0,283
Tiempo de permanencia, h	5,99	5,36	2,21	3,86	2,58
Rendimiento espacio tiempo, Kg/h.m ³	35,24	40,05	30,44	46,46	67,28
Velocidad del Gas Superficial m/s					0,52

TABLA 3D

Muestras comparativas

MUESTRA Nº	C024	C025	C453	C454	C510
RESINA					
PROPIEDADES DE LA (Mezcla)					
Índice de fluidez, dg/min I21 (G)	13,2	14,3	9,5	20,9	9,6
Índice de fluidez, dg/min I2 (G)	0,14	0,13	0,09	0,16	0,16
Densidad, g/cm ³ (G)	0,9414	0,9395	0,9397	0,9403	0,9396
MFR (MI21/MI2) (G)	97,7	111,1	103,9	132,8	58,9
Titanio, ppmw (G)	1,49	1,3	1,36	1,29	1,0
Aluminio ppmw (G)	55,3	47	71,3	52,1	62,4

ES 2 362 047 T3

TABLA 3D (continuación)

MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
Al/Ti (G)					114,4
Densidad aparente, g/cm ³ (G)	0,368	0,359	0,349	0,346	0,290
APS, mm	0,688	0,770	0,787	0,737	0,762
Materiales finos, % en peso menor de n° de malla 120 (G)	3,3	3	2,7	3	1,4
Fracción % por equilibrio energético	57,2	57,2	62,7	57,2	59,6
Fracción % calculada (G)	54,0	53,3	57,4	49,0	49,5
[Fracción en % (calculada) = peso del HMW / (suma de los pesos (HMW + LMW))x 100]					

TABLA 3E

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
MI2 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,14	0,12	0,09	0,17	0,19
MI5 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,48	0,61	0,39	0,66	0,69
MI10-g/10 min (P) ASTM D -1238-04	1,95	3,47	1,47	3,26	2,31
MI21 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	27,4	15,1	10,16	19,9	4,89
MFR (I21/I2) (P)	195,7	125,8	112,9	117,1	56,5
MFR (I21/I5) (P)	57,1	24,8	26,1	30,2	15,6
MFR (I10/I2) (P)	13,9	28,9	16,3	19,2	12,1
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,942	0,9406	0,9406	0,9406	0,9448
Estructura por IR (P)					
Trans /1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,005	0,008	0,005	0,012	0,016
Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,099	0,167	0,128	0,192	0,22
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	5,1	6,23	5,21	5,22	3,7

ES 2 362 047 T3

TABLA 3F

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
Análisis de aditivos					
Irganox 1010 ppm			1708	1866	1422
Irgafos 168 ppm total			1580	1838	1549
Irgafos 168 ppm Activo			1459	1664	1178
Irgafos 168 ppm Inactivo					371
Porcentaje Activo 1 - 168			0,92	0,91	76,0
Viscosidad RMS-100 MPa a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹					72407
Viscosidad RMS-800 MPa a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹					2360
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹					0,279
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,1 s ⁻¹					0,41
Relación de viscosidades de los datos 0,01/100					12,42
Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)					9,3
Velocidad Rheotens (mm)					135
Punto de fusión por DSC (°C)					128,83
ASTM D-3418-03					
Calor de fusión (J/g)					189,4
ASTM D-3418-03					
Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D -3418-03					117,05
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03					188,2
Tiempo de inducción en DSC (min) ASTM D-3350-05					>90
Temp. de inducción en DSC (°C) ASTM D -3350-05					247,5

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 3G

Muestra comparativa

5

MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
% en peso de hexano por RMN C13 ASTM D - 5017-91					2,4
Ramificaciones/1000C en la cadena principal ASTM D-5017-91					3,9
Fracción HD Atref (%)			59,2	59	76,2
Temperatura mínima (°C)			86	6,07	86,1
Porción de SCB			23,8	22	13,3
Temperatura mínima de la porción de SCB (°C)			52	54	50
Distribución de Mv de SCB			92376	90910	98920
Purga Aterf (%)			23,3	19	10,5
Mv Purga			140531	109153	76650
Mv medio total por ATREF			103596	94376	96582
Viscosidad Dv ATREF - rampa de temperatura (región 70 - 90°C)			0,0041	0,0011	-0,0023
Resultados del triple detector					
GPC Convencional					
M _n					26580
M _w					195000
M _z					829200
M _w /M _n					7,3
GPC absoluta					
M _n					27433
M _w					212800
M _w (abs)/M _n abs					7,8
M _z (BB)					833100
M _z (abs)					921700
M _z +1 (BB)					1490000
M _z (abs)/M _w					4,3

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 3H

Muestra comparativa

5	MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
	Propiedades de la placa					
	PENT (2,4 Mpa) Horas	>4463	>5498 a 2,6	>4844 a 2,6	>8909 a 2,6	>8549
10	ASTM D -1473-01					
	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²)	165	222	225	214	Rotura incompleta sin lectura disponible
15	Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02					
	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²)					214
	ASTM F-2231-02					
20	Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	1020,46	965,30	1041,15	1034,25	941,86
	DT					51,29
25	Módulo secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	694,33	666,75	689,50	668,82	654,34
	DT					17,34
30	Módulo secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	827,40	792,93	827,40	806,72	777,07
	DT					25,94
35	Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D -638-03	32,68	32,27	29,06	29,89	34,96
	DT					3,04
40	% alargamiento ASTM D-638-03	720	675	730	710	710
	DT					17,4
	Resistencia elástica (MPa) ASTM D-638-03	20,78	19,64	18,92	18,74	17,38
	DT					0,97
45	Límite de fluencia (%) ASTM D-638-03	5,4	6,4	7,4	7,1	5,97
	DT					4,4

TABLA 3I

Muestra comparativa

55	MUESTRA N°	C024	C025	C453	C454	C510
	Propiedades de estallido					
	10**5 intercepta a 23°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	Fallo del ensayo de clasificación a 60°C
60	10**5 intercepta a 60°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo del ensayo de clasificación
	Ensayo de validación a 90°C (4,76 MPa de tensión circunferencial para >3800 horas)	NA	NA	NA	NA	NA
65	NA = No se aplica					

ES 2 362 047 T3

TABLA 4A

Muestras comparativas

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

MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Tipo	Reducción 0017					
Primer reactor						
CONDICIONES DE REACCIÓN						
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Presión parcial de C2, MPa	0,21	0,18	0,17	0,16	0,19	0,25
Relación molar H2/C2	0,026	0,050	0,053	0,037	1,57	0,043
Relación molar C6/C2	0,092	0,047	0,076	0,042	0,040	0,025
Etileno Kg/h	9,94	9,67	10,35	9,85	10,12	9,85
Hexeno Kg/h	0,59	0,32	0,54	0,27	0,27	0,23
Hidrógeno g/h	2,32					
Isopentano Kg/h	-	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
Nitrógeno Kg/h	2,72					
Etileno % en moles	9,8					
Hexeno % en moles	0,9					
Hidrógeno % en moles	0,3					
Isopentano % en moles	7,3					
Nitrógeno % en moles	82,1					
Cat cc/h	2,2					
Velocidad de producción E.B., Kg/h	11,35	11,80	12,21	11,85	11,76	11,80
Peso del lecho, kg	31,87					
DLF (g/m ³)	0,360					
Volumen del lecho, m ³	0,27					
Tiempo de permanencia, h	2,8	2,9	2,8	2,9	2,9	2,8
RET kg/h.m ³	41,65	28,84	43,25	38,45	38,45	38,45
VSG m/s	0,79					

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 4B

Muestra comparativas

5	MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
	PROPIEDADES DE LA RESINA						
	(Primer reactor)						
10	Índice de fluidez, dg/min I21	0,54	0,5	0,61	0,3	0,60	0,27
	Índice de fluidez, dg/min I2						
15	Densidad, g/cm ³	0,9212	0,9291	0,9248	0,9284	0,9306	0,9300
	VFF	-	-	-	-	-	-
	Titanio, ppmw	1,9	3,8	3,3	4,5	3,8	4,2
20	Aluminio ppmw	89,0	110,0	80,7	113,4	113,4	97,8
	Al/Ti	85,2	51,6	44,5	3,18	53,9	41,3
	Densidad aparente, g/cm ³	0,272	0,327	0,333	0,343	0,356	0,397
25	APS, mm	0,838	0,711	0,686	0,711	0,686	0,635
	Finos, % en peso malla 120 LT	1,1	1,1	1,4	1,1	1,3	0,9
30	Análisis por GPC						
	Convencional						
	M _n	65900,0					
35	M _w	259000,0					
	M _w /M _n	3,93					
	M _z	659000,0					
40	Absoluto						
	M _n	77600,0					
	M _w	293000,0					
45	M _z	771000,0					
	M _z /M _p	2,63					
50	g'	1,03					
	Fracción en peso <1.000.000	0,962					

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 4C

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
	CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)						
10	Temp. °C	95,0	94,9	94,9	95,3	99,9	94,9
	Presión, MPa	2,74	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
	Presión parcial de C2, MPa	0,71	0,43	0,47	0,45	0,42	0,53
15	Relación molar H2/C2	0,6	1,3	1,3	1,3	1,8	1,3
	Relación molar C6/C2	0,02	0,07	0,03	0,08	0,08	0,08
20	Etileno Kg/h	13,76	7,45	9,44	9,03	8,26	9,67
	Hexeno Kg/h	0,23	0,54	0,36	0,68	0,68	0,73
	Isopentano Kg/h	-					
25	Nitrógeno Kg/h	10,03					
	Etileno % en moles	24,9					
	Hexeno % en moles	0,6					
30	Hidrógeno % en moles	15,1					
	Isopentano % en moles	1,0					
	Nitrógeno % en moles	57,4					
35	Velocidad de producción de E.B., Kg/h	7,54	7,08	7,67	8,17	7,13	8,63
	Peso del lecho, kg	48,71	41,36	40,45	41,31	41,00	40,59
40	Densidad del lecho fluidizado g/cm ³	0,216					
	Volumen del lecho, m ³	0,31					
	Tiempo de permanencia, h	2,58	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0
45	Rendimiento espacio tiempo, Kg/h.m ³	60,88	43,25	62,48	59,27	56,07	60,88
	Velocidad del Gas Superficial m/s	0,49					

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 4D

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)						
índice de fluidez, dg/min I21 (G)	9,9	8,9	10,0	8,1	9,8	8,0
índice de fluidez, dg/min I2 (G)	0,15	0,12	0,14	0,09	0,13	0,10
Densidad, g/cm ³ (G)	0,9395	0,9407	0,9407	0,9401	0,9408	0,9408
MFR (MI21/MI2) (G)	65,0	71,5	70,7	90,6	75,5	83,0
Titanio, ppmw (G)	1,0	2,2	2,0	2,4	2,3	2,3
Aluminio ppmw (G)	60,0	71,2	56,7	66,6	69,6	49,0
Al/Ti (G)	106,0	58,1	49,9	49,8	53,6	37,4
Densidad aparente, g/cm ³ (G)	0,320	0,378	0,380	0,388	0,389	0,436
APS, mm (G)	0,787	0,686	0,660	0,000	0,660	0,686
Materiales finos, % en peso menor de n° de malla 120 (G)	2,3	3,0	2,8	2,6	1,9	1,0
fracción % por equilibrio energético (G)	60,1	62,5	61,4	59,2	62,2	57,7
Fracción % calculada (G)	49,8	57,3	57,7	53,7	60,6	52,9
[% fracción (calculada) = (peso de HMW/ (suma de pesos (HMW + LMW))) x 100]						

ES 2 362 047 T3

TABLA 4E

Ejemplos comparativos

5	MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
	MI2 - g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,15	0,12	0,14	0,08	0,13	0,1
10	MI5 - g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,59	0,47	0,53	0,34	0,47	0,38
15	ASTM D -1238-04	1,97	1,6	1,8	1,3	1,7	1,4
	MI21 - g/10 min(P) ASTM D-1238-04	10,21	8,6	9,4	7,6	9,5	8,1
20	MFR (I21/I2) (P)	68,4	71,7	67,1	95,0	73,1	81,0
	MFR (I21/I5) (P)	17,2	18,3	17,7	22,4	20,2	21,3
	MFR (I10/I2) (P)	13,2	13,3	12,9	16,3	13,1	14,0
25							
	Densidad (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0,9451	0,9413	0,9408	0,9407	0,9412	0,9419
30							
	Estructura por IR (P)						
35	Trans /1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,009	0,012	0,008	0,01	0	0,01
	Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,23	0,148	0,135	0,167	0,14	0,148
40	Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	4,1	3,2	3,17	3,99	4,2	3,72
45	Análisis de aditivos						
	Irganox 1010 ppm	1458	1392	1278	1645	1246	1359
	Irgafos 168 ppm total	1573	1365	1310	1662	1216	1393
50	Irgafos 168 ppm Activo	1276	1153	1129	1472	1019	1215
	Irgafos 168 ppm Inactivo	297	212	181	190	197	178
55	Porcentaje Activo 1-168	81,1	0,84	0,86	0,89	0,84	0,87

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 4F

Ejemplos comparativos

5	MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
	Viscosidad RMS-100 MPa a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	90795	1,10E+05	9,80E+04	1,60E+05	1,10E+05	1,30E+05
10	Viscosidad RMS-800 MPa a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹	2370	2460	2460	2550	2410	2560
	G'/G'' a velocidad de cizalladura de 0,01 s ⁻¹	0,305	0,33	0,29	0,37	0,32	0,33
15	G'/G'' a velocidad de cizalladura de 0,1 s ⁻¹	0,451	0,47	0,43	0,54	0,46	0,48
	Relación de viscosidades de los datos 0,01/100	38,3	44,7	39,8	62,7	45,6	50,8
25	Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)	10,5					
	Velocidad Rheotens (mm)	145					
30	Punto de fusión por DSC (°C) ASTM D -3418-03	128,67	128,31	128,05	128,88	128,89	129,01
	Calor de fusión (J/g) ASTM D -3418-03	189,3	181,5	179	179,4	181	179,6
35							
	Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	117,04	116,09	116,03 y 76,38	115,65	115,56	116,11
40	Calor de cristalización (J/g) ASTM D -3418-03	188,4	176,1	178,9	178,7	176,7	177,6
	Tiempo de inducción en DSC (min) ASTM D-3350-05	60,07	32,29	40,73	54,74	34,53	55,94
45							
	Temp. de inducción en DSC (°C) ASTM D-3350-05	237,9	235,25	242,28	244,83	237,65	244,61

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 4G

Ejemplos comparativos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
% en peso de hexano por RMN C13	2,5	2,8	3	2,9	3,1	3
ASTM D -5017-91						
Ramificaciones/1000C en la cadena principal	4,2					
ASTM D-5017-91						
Fracción HD Atref (%)	73,8	68,8	72,8	68,2	66,1	71,5
Temperatura mínima (°C)	86,1	86	86,1	86	86	86,1
Porción de SCB	14,3	16,2	13,8	18	19,6	16,9
Temperatura mínima de la porción de SCB (°C)	50	50	55	37	45	45
Distribución de Mv de SCB	78786					
Purga Aterf (%)	11,9	15	13,4	13,8	14,3	11,6
Mv Purga	52026	110086	106484	116470	102464	92141
Mv medio total por ATREF	75602	117608	106552	125155	116623	115821
Viscosidad Dv ATREF - rampa de temperatura (región 70 -90°C)	0,0024	0,021	0,0028	0,019	0,069	0,069
Resultados del triple detector						
GPC Convencional						
M _n	27620	15950	20120	16670	11740	13120
M _w	199810	196180	201500	209430	198450	207000
M _z	816600	835700	876700	878600	869700	886800
M _w /M _n	7,2	12,3	10,0	12,6	16,9	15,8
GPC absoluta						
M _n	26385	18821	23840	20437	14325	15633
M _w	210240	226160	227130	243880	244730	219720
M _w (abs)/M _n abs	8,0	12,0	9,5	11,9	17,1	14,1
M _z (BB)	861700	914200	912500	991700	926800	945000
M _z (abs)	924800	1075400	1070100	1134800	1172500	987500
M _z +1 (BB)	1539000	1764000	1808700	1850200	1725700	1799900
M _z (abs)/M _w	4,4	4,76	4,71	4,65	4,79	4,49
M _w (abs)/M _w (GPC)		1,15	1,13	1,16	1,23	1,06

ES 2 362 047 T3

TABLA 4H

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de la placa						
PENT (2,4 Mpa) Horas ASTM D-1473-01	>8279	>19442 (interrumpido)	>19685 (interrumpido)	>19594 (interrumpido)	7923	2095
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	Rotura incompleta sin lectura disponible	134	155	118	57	121
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	176					
Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	936,34	944,62	930,83	903,25	951,51	937,72
DT	40,98					
Módulo secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	663,30	671,57	689,50	637,79	672,95	672,26
DT	17,58					
Módulo secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	787,41	806,72	820,51	765,35	806,72	813,61
DT	25,30					
Resistencia a la tracción (MPa)						
ASTM D638-03	35,08	36,68	37,03	36,20	35,79	34,89
DT	2,84					
% Alargamiento ASTM D638-03	710	880	780	870	961	960
DT	14					
Límite elástico (MPa)						
ASTM D638-03	17,12	20,00	19,24	18,96	20,27	20,89
DT	0,53					
Límite de fluencia (%)						
ASTM D638-03	3,974	7,7	6,5	7,4	7,5	6,1
DT	0,09					

ES 2 362 047 T3

TABLA 4I
Ejemplos comparativos

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

MUESTRA N°	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de estallido						
10**5 intercepta a 23°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo del ensayo de clasificación a 60°C	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intercepta a 60°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo del ensayo de clasificación	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
Ensayo de validación a 90°C (4,76 MPa tensión circunferencial para >3800 horas) PPI TR Sección n° 3 F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA = No se aplica						

ES 2 362 047 T3

TABLA 5A

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
10	Tipo	Reducción 0017	Reducción 0017	Precursor	Precursor	Precursor
15	Temp. °C	80,0	80,0	80	80,0	80,0
20	Presión parcial de C ₂ , MPa	0,220	0,014	0,193	0,221	0,230
25	Relación molar H ₂ /C ₂	0,061	0,043	0,02930	0,037	0,037
30	Relación molar C ₆ /C ₂	0,038	0,067	0,0617	0,084	0,084
35	Etileno Kg/h	9,85	10,31		12,12	12,30
40	Hexeno Kg/h	0,27	0,54		0,59	0,59
45	Hidrógeno g/h				1,14	1,00
50	Isopentano Kg/h	1,36	1,36		-	-
55	Nitrógeno Kg/h				2,00	1,91
60	Etileno % en moles				10,2	10,6
65	Hexeno % en moles				0,9	0,9
	Hidrógeno % en moles				0,4	0,4
	Isopentano % en moles				8,0	8,0
	Nitrógeno % en moles				80,2	80,0
	Cat cc/h			2,7	4,4	13,4
	Velocidad de producción E.B., Kg/h	11,80	12,39	10,90	15,80	15,94
	Peso del lecho, kg			44,67	31,01	31,10
	DLF (g/cm ³)			0,192	0,211	0,205
	Volumen del lecho, m ³			0,23	0,24	0,30
	Tiempo de permanencia, h	2,8	2,7	4,10	2,0	1,9
	RET kg/h.m ³	38,45	44,86	46,46	64,08	52,87
	VSG m/s				0,49	3,23

ES 2 362 047 T3

TABLA 5B

Muestras comparativas

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

MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)					
Índice de fluidez, dg/min I21	0,57	0,50	0,4	0,65	0,66
Índice de fluidez, dg/min I2	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm ³	0,9291	0,9244	0,9261	0,9238	0,9238
MFR	-	-		-	-
Titanio, ppmw	4,0	4,1	3,10	2,1	1,9
Aluminio ppmw	90,9	103,7	107,7	63,9	61,5
relación	40,4	45,5	62,4	53,9	56,4
Densidad aparente, g/cm ³	0,373	0,344	0,284	0,255	0,255
APS, mm	0,660	0,635	0,876	0,914	0,940
Finos, % en peso malla 120 LT	1,2	1,1	1,9	1,6	1,3

ES 2 362 047 T3

TABLA 5C

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
	CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)					
10	Temp. °C	94,9	94,9	99,9	94,9	94,9
	Presión, MPa	2,71	2,71	2,62	2,68	2,67
	Presión parcial de C2, MPa	0,45	0,49	0,52	0,58	0,63
15	Relación molar H2/C2	1,3	1,3	1,74800	1,3	0,8
	Relación molar C6/C2	0,07	0,03	0,0486	0,035	0,035
	Etileno Kg/h	8,08	8,99		11,44	13,76
20	Hexeno Kg/h	0,59	0,32		0,36	0,41
	Isopentano Kg/h				0,27	0,00
	Nitrógeno Kg/h				6,17	7,58
25	Etileno % en moles				21,0	22,6
	Hexeno % en moles				0,7	0,8
30	Hidrógeno % en moles				27,3	19,2
	Isopentano % en moles				0,3	0,2
	Nitrógeno % en moles				49,3	0,718
35	Velocidad de producción de E.B., Kg/h	7,31	7,95	8,85	7,31	8,44
	Peso del lecho, kg	40,91	40,63	69,14	44,45	44,49
	Densidad del lecho fluidizado g/cm ³			0,179	0,226	0,219
40	Volumen del lecho, m ³			0,38	0,28	0,34
	Tiempo de permanencia, h	2,1	2,0	3,5	1,92	1,82
45	Rendimiento espacio tiempo, Kg/h.m ³	56,07	64,08	22,43	81,70	72,09
	Velocidad del Gas Superficial m/s				0,55	0,52

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 5D

Muestras comparativas

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

MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)					
índice de fluidez, dg/min I21 (G)	9,0	8,5	8,9	9,9	9,7
índice de fluidez, dg/min I2 (G)	0,15	0,1	0,38 (MI5)	0,13	0,14
Densidad, g/cm ³ (G)	0,9400	0,9403	0,9407	0,9399	0,9396
MFR (MI21/MI2) (G)	61,1	69,4	23,4 (MI21/MI5)	73,9	67,6
Titanio, ppmw (G)	2,4	2,5	1,88	1,3	1,1
Aluminio ppmw (G)	57,9	0,721	74,9	58,1	46,5
Al/Ti (G)	43,2	39,9	71,2	80,5	75,5
Densidad aparente g/cm ³ (G)	0,421	0,394	0,327	0,314	0,300
APS, mm (G)	0,660	0,635	0,767	0,838	0,864
Materiales finos, % en peso menor de n° de malla 120 (G)	2,0	1,7	3,7	2,3	1,9
fracción % por equilibrio energético (G)	61,7	60,9		68,4	65,4
Fracción % calculada (G)	58,5	57,8	57,7	58,6	55,4
[% fracción (calculada) = (peso de HMW/ (suma de pesos (HMW + LMW))) x 100]					

ES 2 362 047 T3

TABLA 5E

Muestras comparativas

5	MUESTRA Nº	C591	C592	C636	C916	C918
	MI2-g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,14	0,13	0,0977	0,13	0,16
10	MI5 - g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,53	0,45	0,382	0,48	0,60
	ASTM D -1238-04	1,8	1,6	1,51	1,71	2,13
	MI21 -g/10 min (P) ASTM D-1238-04	9,4	8,2	9,45	9,14	10,59
15	MFR (I21/I2) (P)	67,1	63,1	96,7	71,0	65,1
	MFR (I21/I5) (P)	17,7	18,2	24,7	18,9	17,7
	MFR (I10/I2) (P)	12,9	12,3	15,5	13,3	13,1
20						
	Densidad (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0,9403	0,9403	0,9425	0,9456	0,9446
25						
	Estructura por IR (P)					
	Trans / 1000 carbonos (P)	0	0	0,023	0,001	0,005
30	ASTM D -6248-2004					
	Vinilos / 1000 carbonos (P)	0,135	0,126	0,219	0,17	0,2
	ASTM D-6248-2004					
35	Metilos / 1000 carbonos (P)	3,61	3,12	3,89	4,4	4
	ASTM D-2238-1999					
40						
	Análisis de aditivos					
	Irganox 1010 ppm	1324	1233	1824	1421	1462
	Irgafos 168 ppm total	1316	1365	2199	953	968
45	Irgafos 168 ppm Activo	1,080	1119	1994	533	654
	Irgafos 168 ppm Inactivo	236	246	205	1486	1622
50	Porcentaje Activo 1-168	0,82	0,82	90,68	64,1	59,7

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 5F

Muestras comparativas

5

MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
Viscosidad RMS-100 MPa.s a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	9,00E+05	1,10E+06		1070000	866000
10 Viscosidad RMS-800 MPa.s a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹	25200	26100		24252	24463
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	0,29	0,32		0,337	0,284
15 G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,1 s ⁻¹	0,42	0,45		0,467	0,421
Relación de viscosidades de los datos 0,01/100	35,7	42,1		44,1	35,4
20 Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)			13	11	10
Velocidad Rheotens (mm)				145	149
25 Punto de fusión por DSC (°C) ASTM D -3418-03	128,85	129,6	127,47	128,26	128,37
30 Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	180,2	173,6	190,8	184,7	180,6
35 Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	115,45	115,45	116,41	116,05	116,1
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	179,5	172,4	188,6	178	175,9
40 Tiempo de inducción en DSC (min) ASTM D -3350-05	43,62	39,9			
Temp. de inducción en DSC (°C) ASTM D-3350-05	237,86	245,58			
45					
% en peso de hexano por RMN C13 ASTM D -5017-91	3,1	2,8	2,4	3,1	2,7

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 5G

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
	Fracción HD Atref (%)	74,7	77	73	69,2	68,3
	Temperatura mínima (°C)	86,1	86,3	86,1	87,1	86,1
10	Porción de SCB	14,6	12,3	14,6	17	14
	Porción de SCB	50	56	56	55	60
15	Temperatura mínima (°C)					
	Distribución de Mv de SCB	92496	91775	112183	109150	119540
	Purga ATREF (%)	10,7	10,7	12,4	13,8	17,7
20	Mv Purga	73084	86842	97678	84706	112700
	MV global de ATREF	90419	91247	110384	105777	118329
	Media					
25	Viscosidad Dv de ATREF - rampa de temperatura (región de 70°C- 90°C)	0,054	0,46	0,041	-0,0032	0,021
30	Resultados del Triple Detector					
	GPC Convencional					
	M _n	16690	19640	10890	17770	21120
35	M _w	194430	200670		161720	162700
	M _z	808700	880800		707900	680800
40	M _w /M _n	11,6	10,2		9,1	7,7
	GPC absoluta					
	M _n	20881	23343		17309	19200
45	M _w	215820	209010	241400	157960	168500
	M _w (abs)/M _n abs	10,3	9,0	22,2	9,1	8,8
	M _z (BB)	845200,0	8050000	1290000	590100	645500
50	M _z (abs)	965500	896400		620400	732400
	M _z +1 (BB)	1647200,0	1536400,0	2504000,0	1114200	1196200
	M _z (abs)/M _w	4,47	4,29	5,3	3,9	4,3
55	M _w (abs)/M _w (GPC)	1,11	1,04			

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 5H

Muestras comparativas

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

MUESTRA Nº	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de la placa					
PENT (2,4 MPa) h ASTM D -1473-01	18047	>19320 (interrum- pido)	1687	12880 (interrum- pido)	>13181 (en ensa- yo)
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	127	175	176,1	194,5	175,7
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²) ASTM F-2231-02					
Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	923,93	930,83	995,64	1041,15	1025,77
DT				59,75	38,89
Módulo secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	655,03	689,50		703,29	690,02
DT				6,34	11,55
Módulo secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D -790-03	786,03	827,40		843,26	827,40
DT				10,16	1,94
Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D638-03	36,68	37,72	32,85	34,99	38,29
DT				444	300
% Alargamiento ASTM D638-03	880	730	752	740	630
DT				55	118
Límite elástico (MPa) ASTM D638-03	16,82	19,72	18,62	16,88	17,73
DT				0,45	1,12
Límite de fluencia (%) ASTM D638-03	15,7?	11?	5,9	4	5,6
DT				0,25	3,6

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 5I

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de estallido					
10**5 intercepta a 23°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	1328
15 10**5 intercepta a 60°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo	Fallo	~6,48	Fallo	6,56
20 Horas en el ensayo a 60°C					7388
25 Ensayo de validación a 90°C (tensión circunferencial a 4,76 MPa para >3800 horas) PPI TR Sección nº 3 F.4.2.1	NA	NA		NA	
NA = No se aplica					

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6A

Muestras comparativas

5

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
Tipo	Precursor	Precursor	Precursor	Precursor	reducción 0017
Primer reactor CONDICIONES DE REACCIÓN					
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Presión parcial de C2, MPa	0,21	0,25	0,23	0,18	0,27
Relación molar H2/C2	0,012	0,034	0,028	0,034	0,027
Relación molar C6/C2	0,115	0,124	0,112	0,099	0,114
Etileno Kg/h	12,49	12,17	12,49	12,21	12,26
Hexeno Kg/h	0,82	0,95	0,82	0,68	0,86
Hidrógeno g/h	1,23	3,22	2,45	2,36	2,45
Isopentano Kg/h	-	-	-	-	-
Nitrógeno Kg/h	2,09	1,95	2,00	1,86	1,73
Etileno % en moles	9,8	11,8	10,7	8,5	12,4
Hexeno % en moles	1,1	1,4	1,2	0,8	1,4
Hidrógeno % en moles	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3
Isopentano % en moles	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Nitrógeno % en moles	79,7	78,5	79,2	82,3	78,2
Cat. cc/h	14,4	14,4	14,4	14,4	15,4
Velocidad de producción de E.B., Kg/h	15,75	15,80	15,80	15,89	15,94
Peso del lecho, kg	31,19	31,10	31,10	31,10	31,01
DLF (g/cm ³)	0,197	0,197	0,197	0,203	0,187
Volumen del lecho, m ³	0,33	0,33	0,33	0,33	0,36
Tiempo de permanencia, h	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9
RET kg/h.m ³	48,06	48,06	48,06	48,06	44,86
VSG m/s	3,54	3,54	3,54	3,54	3,84

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6B

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)					
índice de fluidez, dg/min I21	0,26	0,87	0,66	0,56	0,71
índice de fluidez, dg/min I2					
Densidad, g/cm ³	0,9179	0,9183	0,9194	0,9206	0,9205
VFF	-	-	-	-	-
Titanio, ppmw	1,7	1,8	1,8	2,3	1,6
Aluminio ppmw	60,6	65,0	71,7	65,5	71,6
Al/Ti	62,3	63,4	71,9	50,1	81,0
Densidad aparente, g/cm ³	0,258	0,253	0,245	0,263	0,247
APS, mm	1,041	1,041	0,991	0,965	1,041
Finos, % en peso malla 120 LT	1,5	1,0	1,2	0,9	0,4

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6C

Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
	CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)					
10	Temp. °C	94,9	94,9	95,0	94,9	95,0
	Presión, MPa	2,67	2,67	2,67	2,36	2,36
	Presión parcial de C2, MPa	0,85	0,69	0,78	0,48	0,88
15	Relación molar H2/C2	0,8	0,5	0,5	1,3	0,5
	Relación molar C6/C2	0,013	0,011	0,011	0,01	0,01
	Etileno Kg/h	17,16	15,21	17,12	12,49	16,66
20	Hexeno Kg/h	0,23	0,18	0,18	0,14	0,18
	Isopentano Kg/h	0,45	0,45	0,45	0,45	0,91
	Nitrógeno Kg/h	6,13	7,99	7,90	9,62	5,95
25	Etileno % en moles	12,42	24,9	28,2	19,6	35,6
	Hexeno % en moles	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
30	Hidrógeno % en moles	26,0	12,4	14,1	25,5	17,7
	Isopentano % en moles	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
	Nitrógeno % en moles	41,8	61,5	56,1	53,8	45,6
35	Velocidad de producción de E.B., Kg/h	10,40	9,40	11,40	7,54	10,94
	Peso del lecho, kg	44,76	44,76	45,22	44,49	44,67
	Densidad del lecho fluidizado g/cm ³	0,221	0,203	0,208	0,234	0,224
40	Volumen del lecho, m ³	0,37	0,37	0,37	0,37	0,40
	Tiempo de permanencia, h	1,71	1,78	1,66	1,90	1,66
45	Rendimiento espacio tiempo, Kg/h.m ³	70,49	68,89	73,69	64,08	67,28
	Velocidad del Gas Superficial m/s	0,52	0,52	0,52	0,49	0,49

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6D

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)					
índice de fluidez, dg/min I21 (G)	8,6	8,6	9,2	7,5	9,0
índice de fluidez, dg/min I2 (G)	0,09	0,17	0,17	0,11	0,17
Densidad, g/cm ³ (G)	0,9405	0,9371	0,9397	0,9392	0,9396
MFR (MI21/MI2) (G)	100,6	49,6	54,3	70,2	54,4
Titanio, ppmw (G)	1,0	1,1	0,9	1,6	0,9
Aluminio ppmw (G)	41,8	50,6	41,4	54,6	46,3
Al/Ti (G)	77,1	80,3	85,3	62,4	91,9
Densidad aparente, g/cm ³ (G)	0,300	0,287	0,287	0,312	0,303
APS, mm (G)	0,914	0,965	0,965	0,838	0,991
Finos, % en peso menor de n° de malla 120 (G)	1,8	1,2	1,5	1,8	0,6
Fracción % por equilibrio energético (G)	60,3	62,6	58,1	67,8	59,3
Fracción % calculada (G)	47,9	54,8	50,5	60,5	51,6
MI2 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,10	0,19	0,19	0,10	0,17
MI5 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	0,42	0,67	0,71	0,46	0,66
MI10 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	1,68	2,16	2,36	1,53	2,20
MI21 - g/10 min (P) ASTM D -1238-04	9,14	9,84	11,06	8,13	10,58
MFR (I21/I2) (P)	90,7	51,0	58,3	81,1	61,6
MFR (I21/I5) (P)	21,6	14,7	15,6	17,7	16,1
MFR (I10/I2) (P)	16,6	11,2	12,4	15,2	12,8
[% fracción (calculada) = (peso de HMW/ (suma de pesos (HMW + LMW))) x 100]					

ES 2 362 047 T3

TABLA 6E

Muestras comparativas

5

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,9457	0,9424	0,9455	0,9451	0,9447
Estructura por IR (P)					
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D -6248-2004	0,034	1,57	0,04	0,02	0,036
Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D -6248-2004	0,2	0,16	0,18	0,17	0,18
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D -2238-1999	4,4	1,5	4	4,7	4,2
Análisis de aditivos					
Irganox 1010 ppm	1500	1494	1486	1452	1642
Irgafos 168 ppm total	918	760	733	823	836
Irgafos 168 ppm Activo	694	907	923	8,26	1049
Irgafos 168 ppm Inactivo	1612	1667	1656	1649	1885
Porcentaje activo 1-168	56,9	45,6	44,3	49,9	44,4
Viscosidad RMS-100 MPa.s a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	150000	74500	75400	132000	92700
Viscosidad RMS-800 MPa.s a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹	2379	2616	2467	2649	2545
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	0,327	0,295	0,308	0,397	0,384
G'/G'' a veloc. de cizalladura 0,1 s ⁻¹	0,563	0,404	0,422	0,511	0,48
Relación de viscosidades de los datos 0,01/100	63,1	28,5	30,6	49,8	36,4
Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)	12,5	9,5	9,5	12,5	10
Velocidad Rheotens (mm)	130	150	160	130	125

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6F

Muestras comparativas

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
Punto de fusión por DSC (°C) ASTM D -3418-03	129,3	129,22	129,82	128,79	129,28
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	187,2	174,9	177,5	180,3	180,8
Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	116,75	116,33	116,49	116,32	117,53
Calor de Cristalización (J/g) ASTM D -3418-03	175,6	169,8	170,9	175,5	180
Tiempo de inducción en DSC (min) ASTM D -3350-05					
Temp. de inducción en DSC (°C) ASTM D -3350-05					
% en peso de hexano por RMN C13 ASTM D -5017-91	2,8	3,6	2,8	3	
Ramificaciones/1000C en la cadena principal ASTM D-5017-91					
Fracción HD Atref (%)	72,2	67,6	74,5	72,1	72,3
Temperatura mínima (°C)	87	6,15	86,6	86	86
Porción de SCB	13,9	17,6	12,8	15,2	13,2
Temperatura mínima de la porción de SCB (°C)	55	35	55	48	55
Distribución de Mv de SCB	118808	117914	104429	100613	76229
Purga ATREF (%)	13,9	14,8	12,7	12,7	14,5
Mv Purga	99009	104622	85525	79988	63014
Mv medio total por ATREF	116056	115947	102028	97994	74313
Viscosidad Dv de ATREF -rampa de temperatura (región de 70°C -90°C)	-0,0027	0,0063	0,00031	-0,00078	-0,0011

ES 2 362 047 T3

TABLA 6G

Muestra comparativa

5

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
Resultados del triple detector					
GPC Convencional					
M _n	21660	29250	28640	22120	31000
M _w	196560	133280	170000	200480	186380
M _z	885000	453400	679700	827900	776200
M _w /M _n	9,1	4,6	5,9	9,1	6,0
GPC absoluta					
M _n	20500	29900	29900	21640	30733
M _w	199290	163170	191960	200750	194260
M _w (abs)/M _n abs	9,7	5,5	6,4	9,3	6,3
M _z (BB)	829000	558100	704000	790200	759200
M _z (abs)	811200	927600	867100	785600	865000
M _z +1 (BB)	1540300	1108400	1356800	1467100	1440300
M _z (abs)/M _w	4,1	5,7	4,5	3,9	4,5

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6H

Muestra comparativa

MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de la placa					
PENT (2,4 MPa) h ASTM D -1473-01	>13513 (en ensayo)	>13478 (en ensayo)	>13274 (en ensayo)	12768 (interrumpido)	12314 (interrumpido)
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	204,9	193,4	206	193,4	204,9
RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02					
Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	1060,45	973,92	1041,15	992,88	960,47
DT	25,17	20,13	58,75	45,37	58,88
Módulo secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	700,53	642,27	701,22	675,71	657,78
DT	11,85	9,65	13,15	18,11	18,51
Módulo secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	842,57	774,31	841,19	810,16	788,10
DT	14,43	9,03	18,34	27,43	28,01
Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D-638-03	37,07	36,61	34,75	34,34	35,03
DT	0,92	1,03	2,84	0,97	2,72
% alargamiento ASTM D-638-03	620	682	725	590	695
DT	54	37	35	80	50
Resistencia elástica (MPa) ASTM D-638-03	18,12	16,07	17,41	16,81	17,54
DT	0,79	0,33	0,41	0,19	0,36
Límite de fluencia (%) ASTM D-638-03	6,4	4,6	4,56	4,7	4,72
DT	5,3	0,09	0,23	0,17	0,38

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 6I
Muestras comparativas

5	MUESTRA N°	C919	C920	C921	C923	C924
	Propiedades de estallido					
10	10**5 intercepta a 23°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	NA
15	10**5 intercepta a 60°C, (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
20	Ensayo de validación (tensión circunferencial a 4,76 MPa para >3800 horas) PPI TR Sección n° 3 F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA
25	NA = No se aplica					

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 7A

Muestras competitivas

5	MUESTRA N°	COM049	COM769
	Tipo	Solvay - Fortiflex	Chevron Phillips
	Información	K-38-20-160	TR-418Q
10	MI2-g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,22	0,14
15	MI5-g/10min (P) ASTM D-1238-04	1,05	0,76
	MI10-g/10 min (P) ASTM D-1238-04	3,85	3,26
20	MI21-g/10 min (P) ASTM D-1238-04	19,9	15,4
25	MFR (I21/I2) (P)	90,5	110
	MFR (I21/I5) (P)	19,0	20,3
	MFR (I10/I2) (P)	17,5	23,3
30	Densidad (g/cm ³) (P) ASTM D-792-00	0,9422	0.9398
35	Análisis de aditivos		
	Irganox 1010 ppm		1312
40	Irgafos 168 ppm total		700
	Irgafos 168 ppm Activo		660
	Irgafos 168 ppm Inactivo		40
45	Porcentaje Activo 1-168		0,94
	Viscosidad RMS-100 MPa.s a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹	91500	116000
50	Viscosidad RMS-800 MPa.s a veloc. de cizalladura 100 s ⁻¹		1870
	G'/G" a veloc. de cizalladura 0,01 s ⁻¹		0,63
	G'/G" a veloc. de cizalladura 0,1 s ⁻¹		0,68
55	Relación de viscosidades de los datos 0,01/100		62
	Resistencia en estado fundido Rheotens (cN)	13	

60

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 7B

Muestras competitivas

5	MUESTRA N°	COM049	COM769
	Punto de fusión por DSC (°C) ASTM D-3418-03	126,63	
	Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	181,5	
10	Punto de cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	114,57	
	Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	164,6	
	Tiempo de inducción en DSC (min) ASTM D-3350-05		
15	Temp. de inducción en DSC (°C) ASTM D-3350-05		
	% en peso de hexano por RMN C13 ASTM D-5017-91	3,2	3,7
	Ramificaciones/1000C en la cadena principal ASTM D-5017-91		
20			
	Fracción HD Atref (%)	70,5	68,8
	Temperatura mínima (°C)	86	87
25	Porción de SCB	22,1	19
	Temperatura mínima de la porción de SCB (°C)	55	62
	Distribución de Mv de SCB	98970	130026
30	Purga Aterf (%)	7,4	12,2
	Mv Purga	71715	93577
	Mv medio total por ATREF	96953	125579
35	Viscosidad Dv de ATREF -rampa de temperatura (región de 70°C -90°C)	0,04	0,46
	Resultados del triple detector		
40	GPC Convencional		
	M _n	14900	10,800
	M _w		200000
45	M _z		1555000
	M _w /M _n		18,5
	GPC absoluta		
50	M _n		11000
	M _w	145800	200500
55	M _w (abs)/M _n abs	9,79	18,6
	M _z (BB)	713400	1533000
	M _z (abs)	1480000	1482000
60	M _z +1 (BB)		3610000,0
	M _z (abs)/M _w	4,89	7,4
	M _w (abs)/M _w (GPC)		1,0

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 7C

Muestras competitivas

5	MUESTRA N°	COM049	COM769
	Propiedades de la placa		
10	PENT (2,4 MPa) h ASTM D-1473-01	2890	8625
	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 2 mm de espesor (KJ/m ²) Modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	120	53
15	RCP Gc a 23°C por PENT de placa molida a muestras de 3 mm de espesor (KJ/m ²) ASTM F-2231-02		
	Módulo de flexión (MPa) a 1,27 cm/min ASTM D-790-03	901,18	868,77
20	DT		
	Módulo secante (MPa) al 2% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03		616,41
25	DT		
	Módulo secante (MPa) al 1% a 1,27 cm/min ASTM D-790-03		723,98
30	DT		
	Resistencia a la tracción (MPa) ASTM D-638-03	29,58	30,51
35	DT		
	% alargamiento ASTM D-638-03	822	780
	DT		
40	Resistencia elástica (MPa) ASTM D-638-03	18,15	18,75
	DT		
	Límite de fluencia (%) ASTM D-638-03	7,1	
45	DT		
	Propiedades de estallido		
50	10**5 intercepta a 23°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>8,69	>8,69
	10**5 intercepta a 60°C (MPa) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>6,62	>6,62
55	Horas en el ensayo a 60°C		
60	Ensayo de validación a 90°C (tensión circunferencial a 4,76 MPa para >3800 horas) PPI TR Sección n° 3 F.4.2.1		

65

ES 2 362 047 T3

Polimerizaciones a mayor escala

En las tablas 8A y 8B se muestran dos polimerizaciones a mayor escala (ejemplos de la invención).

5 *Preparación del precursor del catalizador*

Se preparó un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en un recipiente revestido de vidrio de aproximadamente 7.500 litros, equipado con un control de la presión y la temperatura y un agitador de turbina. En todo momento se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm H₂O). Se añadió tetrahidrofurano (4.800 kg, < 400 ppm H₂O) al
10 recipiente. El tetrahidrofurano se recuperó de un secador de ciclo cerrado, y contenía aproximadamente 0,1 por ciento de Mg y 0,3 por ciento de Ti. Se añadió una "disolución al 11 por ciento en THF" de trietilaluminio para recuperar el agua residual. El contenido del reactor se calentó a 40°C, y se añadieron 6 kg de magnesio metal granular (tamaño de partículas de 0,1-4 mm), seguido de 97,3 kg de tetracloruro de titanio, añadido a lo largo de un periodo de media hora.

15 La mezcla se agitó continuamente. La reacción exotérmica resultante de la adición de tetracloruro de titanio produjo una subida de la temperatura de la mezcla a aproximadamente 44°C. Después, la temperatura se elevó a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas, y después se enfrió a 50°C. Al final de este tiempo se añadieron 238 kg de dicloruro de magnesio, y se inició el calentamiento para subir la temperatura a 70°C. La mezcla
20 se mantuvo a esta temperatura durante otras 5 horas, después se enfrió a 35°C y se filtró a través de un filtro de n° de malla 100 (150 µm) para separar los sólidos.

Se añadió sílice de pirólisis (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (368 kg) a la disolución de precursor anterior, a lo largo de un periodo de 1 hora.

25 La mezcla se agitó mediante un agitador de turbina durante este tiempo, y después durante 4 horas, para dispersar completamente la sílice. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40°C durante todo este periodo, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco en todo momento. La suspensión resultante se secó por atomización usando un secador de atomización de ciclo cerrado de 2,4 m de diámetro equipado con un atomizador rotatorio. El atomizador rotatorio
30 se ajustó para dar partículas de catalizador con un D50 del orden de 20-30 µm. La sección lavadora del secador por atomización se mantuvo a aproximadamente +5 a -5°C.

Se introdujo nitrógeno gaseoso en el secador por atomización a una temperatura de entrada de 140 a 165°C, y se hizo circular a una velocidad de aproximadamente 1000-1800 kg/h. La suspensión de catalizador se alimentó
35 en el secador de atomización a una temperatura de 35°C y a una velocidad de 65-150 kg/h, o suficiente para dar una temperatura de salida del gas en el intervalo de 100-125°C. La presión de atomización se mantuvo ligeramente por encima de la atmosférica. Las partículas de catalizador resultantes se mezclan con aceite mineral (Kaydol™ 350, disponible en Witco Corporation), en atmósfera de nitrógeno en un recipiente revestido de vidrio de 400 litros, equipado con un agitador de turbina para formar una suspensión que contenía aproximadamente 28 por ciento del
40 precursor de catalizador.

Preactivación parcial del precursor de catalizador

La suspensión en aceite mineral del precursor se activó parcialmente (reducción 0017) por contacto a temperatura
45 ambiente con una cantidad adecuada de una disolución al 50 por ciento en aceite mineral de tri-n-hexilaluminio (TNHA). La suspensión del precursor de catalizador se puso previamente en contacto con el activador, y se alimentó a través de un mezclador Kenics para proporcionar mezclamiento antes de la alimentación al reactor.

Polimerización

50 Como se muestra en las Tablas 8A y 8B, se copolimerizó etileno con 1-hexeno en 2 reactores de lecho fluidizado. Cada polimerización se llevó a cabo de forma continua, después de alcanzar el equilibrio, en las condiciones respectivas, como se expone en las Tablas 8A y 8B. La polimerización se inició en el primer reactor por alimentación continua del catalizador (catalizador de Ziegler/Natta) y cocatalizador (trialquilaluminio (trietilaluminio o TEAL))
55 en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. El copolímero resultante mezclado con catalizador activo se retiró del primer reactor y se transfirió al segundo reactor usando el gas del segundo reactor como medio de transferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. Se introdujo etileno, 1-hexeno e hidrógeno en el segundo reactor donde los gases entran en contacto con el polímero y catalizador del primer reactor. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, producían el resto de la presión tanto en el primer como en el segundo reactor. En el segundo reactor, el cocatalizador se introdujo de nuevo.

La mezcla de producto final se retiraba de forma continua. En el segundo experimento de aumento de escala, el
60 segundo reactor (2B) se hizo trabajar en modo de condensación. Esto dio como resultado una mejora del funcionamiento del reactor por una reducción significativa en el nivel de acumulación estática en el reactor, y una reducción en la tendencia de la resina a ser sacada hacia las paredes del reactor.

ES 2 362 047 T3

TABLA 8A

MUESTRA N°	1A (Primer reactor)	1B (Segundo reactor)	2A (Primer reactor)	2B (Segundo reactor)
Modificación del catalizador	reducción 0017		reducción 0017	
Temp. °C	80	95	80	95
Presión, MPa	1,95	2,43	1,94	2,38
Presión parcial de C2, MPa	0,25	0,62	0,27	0,55
Relación molar H2/C2	0,032	0,6	0,029	0,60
Relación molar C6/C2	0,058	0,026	0,059	0,026
N2 % en moles	74,6	52,8	72,5	51,4
H2 % en moles	0,386	14,6	0,396	13,2
C4H4 % en moles	12,1	24,4	13,4	22,1
C2H6 % en moles	0,941	1,53	0,907	1,48
IC5 % en moles	10,77	5,94	11,93	10,91
C6H12 % en moles	0,7	0,632	0,79	0,571
Caudal de TEAL (kg/h)	3,09	1,14	4,04	1,54
Velocidad de producción, Mg/h	17,12	16,80	21,07	19,39
Alimentación de catalizador (kg/h)	5,54	-	7,22	-
Alimentación de TnHal (Kg/h)	0,56	-	0,73	-
TnHaL/THF	17	-	17	-
Alimentación de C2 (Mg/h)	16,62	16,62	20,48	19,16
Alimentación de C6 total (kg/h)	523,92	283,30	641,50	335,05
Alimentación de H2 (kg/h)	0,28	11,94	0,29	11,99
Alimentación de N2 (kg/h)	91,3	11,8	126,2	14,1
Alimentación de IC5 total a Rx (kg/h)	427,2	0,0	684,6	253,3
Flujo de ventilación (kg/h)	0,0	314,2	0,0	439,0
Peso del lecho (Mg)	40,1	75,4	38,6	79,5
DLF superior (g/cm ³)	0,208	0,247	0,207	0,264
DLF inferior (g/cm ³)	0,244	0,298	0,231	0,309
Nivel del lecho (cm)	993,6	1438,7	1179,6	1463,0

65

ES 2 362 047 T3

TABLA 8B

MUESTRA N°	1A (Primer reactor)	1B (Segundo reactor)	2A (Primer reactor)	2B (Segundo reactor)
Tiempo de permanencia, (h)	2,3	2,2	1,8	2,0
RET (Kg/h.m ³)	104,13	67,28	124,96	75,29
VSG (m/s)	0,52	0,62	0,52	0,56
Punto de condensación (°C)	51,4	40,7	54,2	55,9
Temp. de entrada (°C)	40,9	56,9	39,2	51,9
% en peso de condensación	7,07	0	10,59	3,71
Separador	0,504	0,496	0,521	0,479
Fracción C2	0,5	0,5	0,516	0,484
Ti (ppmw)	2,57	1,25	3,11	1,65
Al/Ti	73,8	74,5	61,0	62,3
índice de fluidez (I5)		0,66		0,65
Índice de fluidez (I21)	0,57	10,14	0,55	10,10
MFR (I21/I5)		15,4		15,5
Densidad (g/cc)	0,9243	0,9392	0,9248	0,9396
[% fracción (calculada) = peso de HMW/ (suma de pesos (HMW + LMW))x 100]				

Cada mezcla tiene un solo pico en el perfil de ATREF que eluye a más de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en el que Mv es el peso molecular medio viscoso.

Datos de la película

La composición D20 de la invención comprende una mezcla que contiene un interpolímero de etileno/hexeno-1 de alto peso molecular y un interpolímero de etileno/hexeno-1 de bajo peso molecular.

El interpolímero de etileno/hexeno-1 de alto peso molecular es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,9243 g/cc, y un índice de fluidez de carga alta (I21) de 0,57 g/10 min (medición directa).

El interpolímero de etileno/hexeno-1 de bajo alto peso molecular es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado, y tiene una densidad en el intervalo de 0,949-0,955 g/cc, y un índice de fluidez (I2) en el intervalo de 15-25 g/10 min.

La mezcla tiene un solo pico en el perfil de ATREF que eluye a más de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en el que Mv es el peso molecular medio viscoso.

En las Tablas 8A y 8B se muestra una descripción de las condiciones de reacción para la mezcla D20. Algunas propiedades de la resina D20 se muestran en la Tabla 9. El perfil de superposición de ATREF-DV para la mezcla D20 se muestra en la Figura 29.

Con la composición D20 se fabricaron tres películas (D20-1 a D20-3) en una extrusora de cilindro liso estándar. Las condiciones de extrusión se muestran en la Tabla 10.

Las propiedades de la película se muestran en las Tablas 11 y 12. Las propiedades de tracción de la película se compararon frente a una película preparada a partir de un copolímero comparativo de etileno/1-hexano catalizado con Cr, unimodal (D25).

ES 2 362 047 T3

Las dos películas, D20-1 (0,127 ml) y D20-2 (0,127 ml), tenían las siguientes propiedades: un desgarro MD de 5,2 g/μm y 5,5 g/μm, respectivamente, un desgarro CD de 18,1 μm y 15,4 μm, respectivamente, un impacto por caída de dardo que superaba la escala A, y un impacto por caída de dardo normalizado de 3,2 μm y 3,4 μm, respectivamente, en la escala "B" (1 mil = 0,001 pulgadas, y 1 pulgada = 25,4 mm).

5

La película D20-3 (0,229 mm) tenía las siguientes propiedades: un desgarro MD de 7,5 g/μm, un desgarro CD de 10,2 g/μm, un impacto por caída de dardo que superaba la escala "A", y un impacto por caída de dardo normalizado de 4,1 g/μm en la escala "B".

10

Para cada película, se demostraron propiedades superiores inesperadas. Las películas tenían desgarro MD e impacto por caída de dardo buenos. Estas propiedades son especialmente necesarias en los sacos de transporte de alta resistencia (HDSS), en los que son necesarios rigidez alta, y buena resistencia al desgarro y buen impacto por caída de dardo.

15

Para las "tuberías de riego por goteo", los requisitos industriales típicos son película de 0,102 a 0,152 mm de espesor: Límite elástico CD (ASTM 882) de 23,10 a 29,30 MPa, y límite elástico MD (ASTM 882) de 18,96 a 23,79 MPa. Como se muestra en la Tabla 12B, ninguna de las películas comparativas (D25-1 y D25-3), de 0,127 ml, cumple los requisitos de límite elástico. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 12, las películas de la invención (D20-1 y D20-2), de 0,127 ml, cumplen el límite elástico CD requerido, y cumplen o están muy cerca del límite elástico MD requerido.

20

TABLA 9

Datos de las propiedades básicas de la resina D20 y la resina D25

25

Datos de las propiedades básicas	Ensayo ASTM	Unidades	D20	D25
MI2	D -1238-04	g/10 min	0,17	0,22
MI5	D -1238-04	g/10 min	0,63	1,1
MI 10	D -1238-04	g/10 min	2,2	4,4
MI21	D -1238-04	g/10 min	10,7	22,5
MI21/MI2			62,9	102
MI21/MI5			17,0	20,5
MI10/MI2			12,9	
Densidad (ASTM)	D -792-00	g/cc	0,9406	
		Corregido para la contribución aditiva	0,9393	0,9398
Módulo de flexión al 5%	D -790-99	MPa	951,5	
Módulo secante al 2%	D -790-99	MPa	655,0	
Módulo secante al 1%	D -790-99	MPa	782,6	
Resistencia a la tracción en la rotura	D -638-03	MPa	34,8	
% Alargamiento en la rotura	D -638-03		950	
Límite elástico	D -638-03	MPa	20,2	
% Alargamiento en el límite	D -638-03		7,1	
IRGANOX 1010		ppm	1500	
Irgafos 168		ppm	1500	
UV 3529		ppm	1670	
UV 531		ppm	560	

65

ES 2 362 047 T3

	Datos de las propiedades básicas	Ensayo ASTM	Unidades	D20	D25
	Datos de GPC convencional				
5	M _n			25000	
	M _w			197000	
10	M _w /M _n			7,9	
	M _z			865000	
	Datos de GPC absoluta				
15	M _n			24500	
	M _w			222000	
	M _w /M _n			9,1	
20	M _z (BB)			1114000	
	M _z (abs)			1461000	
	M _z +1 (BB)			2513000	
25	M _z /M _p			6,58	
	g'			0,986	
	Viscosidad DMS				
30	0,01585 s ⁻¹		Pa.s	57300	
	0,1 s ⁻¹		Pa.s	40000	
35	100 s ⁻¹		Pa.s	2028	
	Relación 0,01585/100		Pa.s	28,2	
	Relación 0,1/100		Pa.s	19,7	
40	DSC				
	Punto de fusión (°C)			127,7	
	Entalpía (J/g)			184,7	
45	Punto de cristalización (°C)			116	
	Entalpía (J/g)			183,9	
50	TIO (tiempo de inducción a la oxidación) a 210 (°C)			>100 minutos	
	Estabilidad térmica (necesario >220 (°C))	ASTM D -3350-02		248,6	
55	ATREF				
	Fracción HD Atref (%)			75,2	
	Temperatura mínima (°C)			86	
60	Porción de SCB			13,7	
	Temperatura mínima de la porción de SCB (°C)			45	
65	Distribución de M _v de SCB			162200	

ES 2 362 047 T3

Datos de las propiedades básicas	Ensayo ASTM	Unidades	D20	D25
Purga ATREF (%)			11,1	
Mv Purga			153400	
Mv medio total por ATREF			161200	
Viscosidad Dv de ATREF -rampa de temperatura (región de 70 -90°C)			-0,012	

TABLA 10

Condiciones de extrusión para películas D20

Extrusora	6,35 cm				
Tornillo	Davis Standard Barrier II				
Diámetro de la boquilla:	15,24 cm				
Abertura de Boquilla	1,78 mm				
Temperatura de las zonas de cilindros		Fijada	Real	Real	Real
Cilindro 1	°C	190,6	191,1	190,6	190,6
Cilindro 2	°C	223,9	223,9	223,9	223,9
Cilindro 3	°C	215,6	215,6	216,1	215,6
Cilindro 4	°C	207,2	207,2	207,2	207,2
Cilindro 5	°C	207,2	206,7	207,8	206,7
Cambiador de filtro	°C	215,6	215,6	215,6	215,6
Adaptador	°C	215,6	216,1	214,4	215,0
Rotor	°C	215,6	217,8	221,1	211,1
Boquilla inferior	°C	215,6	215,0	216,1	215,0
Boquilla superior	°C	215,6	215,0	75,0	215,6
Velocidad de producción	Kg/h		45,9	46,3	46,3
RPM			51,5	51,5	51,5
Velocidad/RPM	Kg/h/rpm		0,89	0,90	0,90
Presión del cilindro P1	MPa		16,9	17,5	18,5
Presión del cilindro P2	MPa		21,7	23,6	20,9
Presión del cilindro P3	MPa		29,3	30,0	30,6
Cambiador de filtro	MPa		33,4	32,7	33,6
Adaptador	MPa		13,2	13,9	13,7
Temperatura de fusión	°C		245,0	244,4	245,0

ES 2 362 047 T3

TABLA 11A

Datos de la película D20

Producto	Ensayo	Unidades	D20-1	D20-2	D20-3
Calibre		mm	0,127	0,127	0,229
BUR (relación de soplado)			2	2,1	2,1
MI2	ASTM D -1238-04	g/10 min	0,17	0,17	0,17
MI21	ASTM D -1238-04	g/10 min	10,7	10,7	10,7
MFR (MI21/MI2)			62,9	62,9	62,9
Densidad	ASTM D -792-00	g/cc	0,9393	0,9393	0,9393
COF O/I	ASTM D -1894-06				
Cinética		Sin unidades	0,308	0,32	0,279
Estática		Sin unidades	0,348	0,347	0,408
Dardo escala A	ASTM D -1709-04	g	No Falla	No Falla	No Falla
Dardo escala B**	ASTM D -1709-04	g	428	404	996
Espesor real		mm	0,133	0,121	0,241
Dardo B normalizado		g/μm	3,2	3,4	4,1
Desgarro Elmendorf					
CD (o TD)	ASTM D-1922-06a	g/μm	18,1	15,4	10,2
MD	ASTM D-1922-06a	g/μm	5,2	5,5	7,5
MD/CD			0,28	0,36	0,73
Brillo	ASTM D -2457-03	%	6,6	6,6	7,1
Turbidez	ASTM D -1003-00	%	77	76	80
Perforación	ASTM D -5748-07	J/cm ²	6,3	5,9	
** Impacto por caída de dardo escala B - la muestra no falla en la escala A					

TABLA 11B

Datos de la película comparativa D25

Producto	Ensayo	Unidades	D25-1	D25-2	D25-3
Calibre		mm	0,127	0,229	0,241
BUR			2	2,1	2,1
MI2	ASTM D-1238-04	g/10 min	0,22	0,22	0,22
MI21	ASTM D-1238-04	g/10 min	22,5	22,5	22,5
MFR (MI21/MI2)			102	102	102

ES 2 362 047 T3

Producto	Ensayo	Unidades	D25-1	D25-2	D25-3
Densidad	ASTM D-792-00	g/cc	0,9398	0,9398	0,9398
COF O/I	ASTM D-1894-06				
Cinética		Sin unidades	0,336	0,252	0,271
Estática		Sin unidades	0,375	0,277	0,237
Dardo escala A	ASTM D-1709-04	g	340	700	320
Dardo escala B	ASTM D -1709-04	g			
Espesor real		mm	0,122	0,229	0,122
Dardo A Normalizado		g/μm	2,8	3,1	2,6
Desgarro Elmendorf					
CD (o TD)	ASTM D-1922-06a	g/μm	22,6	15,3	22,4
MD	ASTM D-1922-06a	g/μm	3,0	4,9	3,5
MD/CD			0,13	0,32	0,16
Brillo	ASTM D-2457-03	%	4,6	5	5,2
Opacidad	ASTM D-1003-00	%	83,5	84,4	84,1
Perforación	ASTM D-5748-07	J/cm ²	-	-	-

TABLA 12A

Propiedades de tracción de la película

Producto	Ensayo	Unidades	Requisitos industriales	D20-1	D20-2	D20-3
Calibre nominal		mm	0,102-0,152 mm	0,127	0,127	0,229
BUR				2	2,1	2,1
Propiedades de tracción						
Rotura por tracción - CD	ASTM D-882-02	MPa		44,8	48,3	36,3
Rotura por tracción - MD	ASTM D-882-02	MPa		51,9	37,4	45,2
% Alargamiento CD	ASTM D-882-02			750	695	745
% Alargamiento MD	ASTM D-882-02			600	580	770
Límite elástico CD	ASTM D-882-02	MPa	23,1-29,3	23,3	23,6	21,5
Límite elástico MD	ASTM D-882-02	MPa	19,0-23,8	20,6	18,9	20,0
Módulo secante al 1% CD	ASTM D-882-02	MPa		634,3	658,5	586,1
Módulo secante al 2% CD	ASTM D-882-02	MPa		510,2	527,5	475,8
Módulo secante al 1% MD	ASTM D-882-02	MPa		527,5	551,6	530,9

ES 2 362 047 T3

Producto	Ensayo	Unidades	Requisitos industriales	D20-1	D20-2	D20-3
Módulo secante al 2% MD	ASTM D-882-02	MPa		434,4	448,2	437,8

TABLA 12B

Propiedades de tracción de la película

Producto	Ensayo	Unidades	industriales Requisitos	D25-1	D25-2	D25-3
Calibre nominal		mm	0,10-0,15 mm	0,127	0,229	0,127
BUR				2	2,1	2,1
Propiedades de tracción						
Rotura por tracción - CD	ASTM D-882-02	MPa		36,2	35,3	33,9
Rotura por tracción - MD	ASTM D-882-02	MPa		36,0	31,7	40,2
% Alargamiento CD	ASTM D-882-02			800	840	750
% Alargamiento MD	ASTM D-882-02			630	715	690
Límite elástico CD	ASTM D-882-02	MPa	23,1-29,3	21,2	22,5	21,9
Límite elástico MD	ASTM D-882-02	MPa	19,0-23,8	21,1	20,3	20,5
Módulo secante al 1% CD	ASTM D-882-02	MPa		707,4	608,1	670,2
Módulo secante al 2% CD	ASTM D-882-02	MPa		569,5	496,4	534,4
Módulo secante al 1% MD	ASTM D-882-02	MPa		570,2	528,2	570,9
Módulo secante al 2% MD	ASTM D-882-02	MPa		457,8	437,1	444,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición que comprende una mezcla, en la que dicha mezcla comprende un interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y un interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular, y en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,922 g/cc a 0,929 g/cc, y un índice de fluidez de carga alta (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, y
- 10 en la que el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y
- 15 en la que la mezcla tiene un solo pico en el perfil de ATREF que eluye a más de 30°C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio viscoso (CMv) menor que -0,0032 en el log(Mv calculado) frente a la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el intervalo de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en el que Mv es el peso molecular medio viscoso.
- 20 2. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,9229 g/cc a 0,9271 g/cc.
3. La película de la reivindicación 1, en la que el CMv es menor que -0,0036.
4. La película de la reivindicación 1, en la que la mezcla es una mezcla *in situ*.
- 25 5. La película de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una densidad de 0,930 g/cc a 0,945 g/cc.
6. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad de 45 a 55 por ciento en peso, basado en la suma de pesos del interpolímero basado en etileno de alto peso molecular y el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular.
- 30 7. La película de la reivindicación 1, en la que la composición tiene un índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 0,5 g/10 min.
- 35 8. La película de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una relación de I21/I2 de 30 a 80.
9. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 40 10. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
11. La película de la reivindicación 1, en la que la película es una película multicapa.
- 45 12. La película de la reivindicación 1, en la que la película es una película monocapa.
13. La película de la reivindicación 1, en la que la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf mayor que, o igual a 8,58 g/ μ m en la dirección transversal.
- 50 14. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero basado en etileno de alto peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.
- 55 15. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero basado en etileno de bajo peso molecular es un interpolímero basado en etileno lineal heterogéneamente ramificado.

60

65

FIG. 1

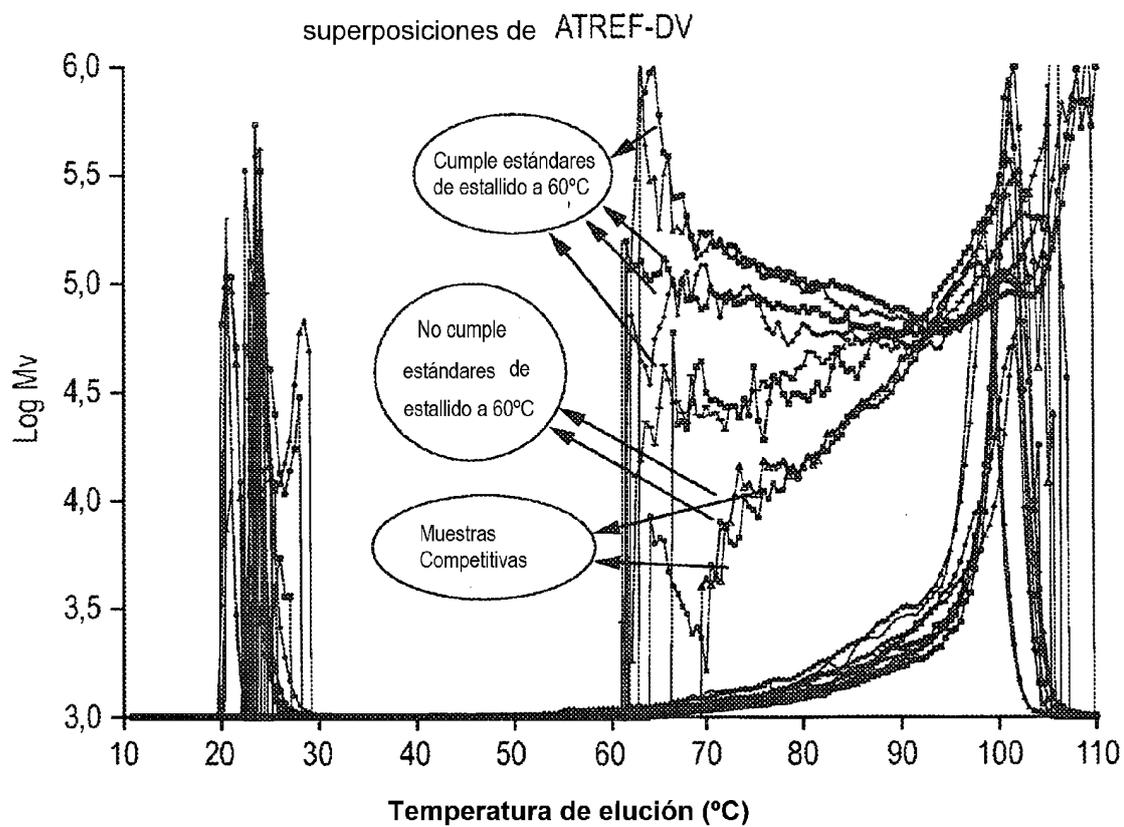


FIG. 2

Muestra 1513

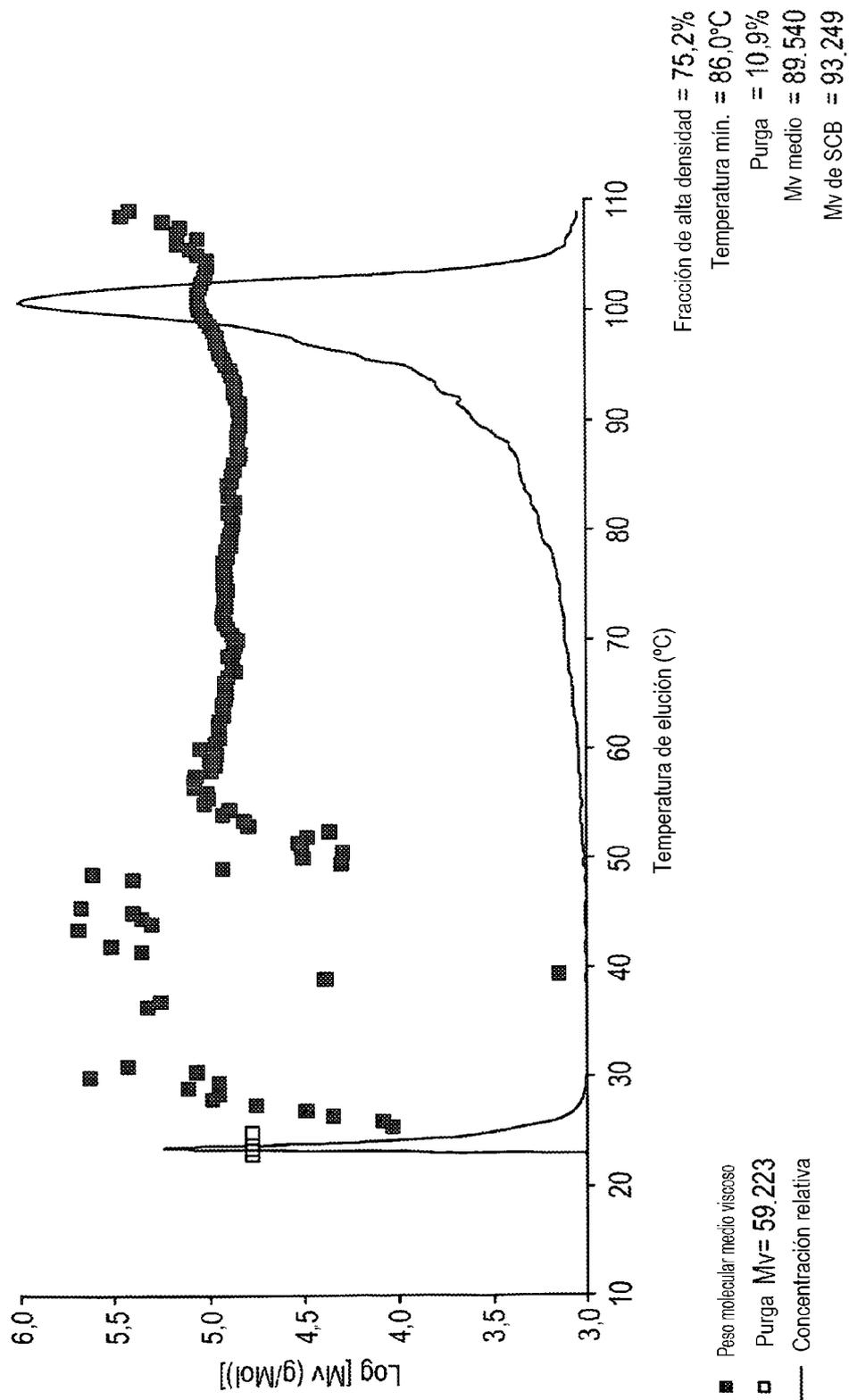


FIG. 3
Muestra 1514

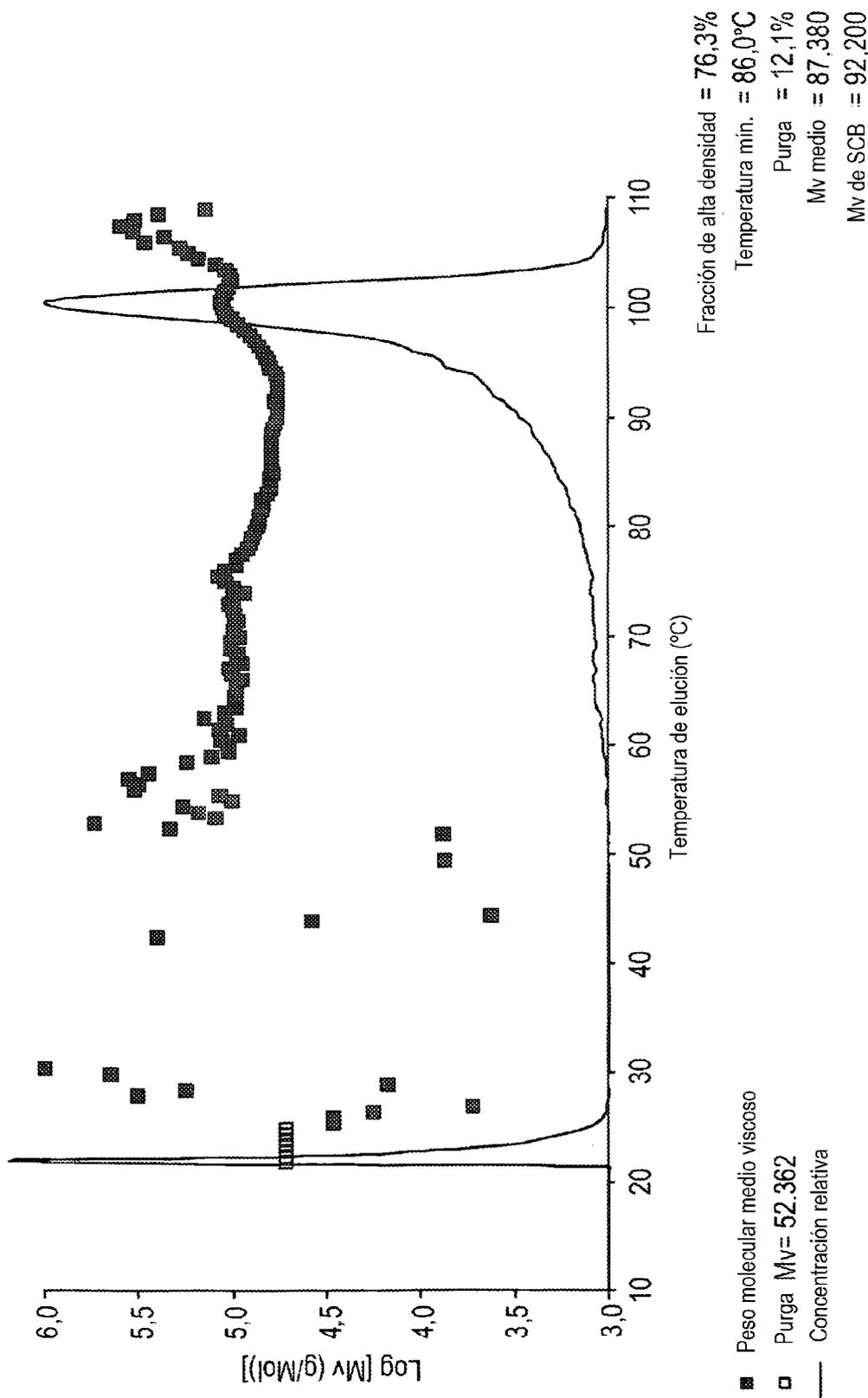


FIG. 4
Muestra I515

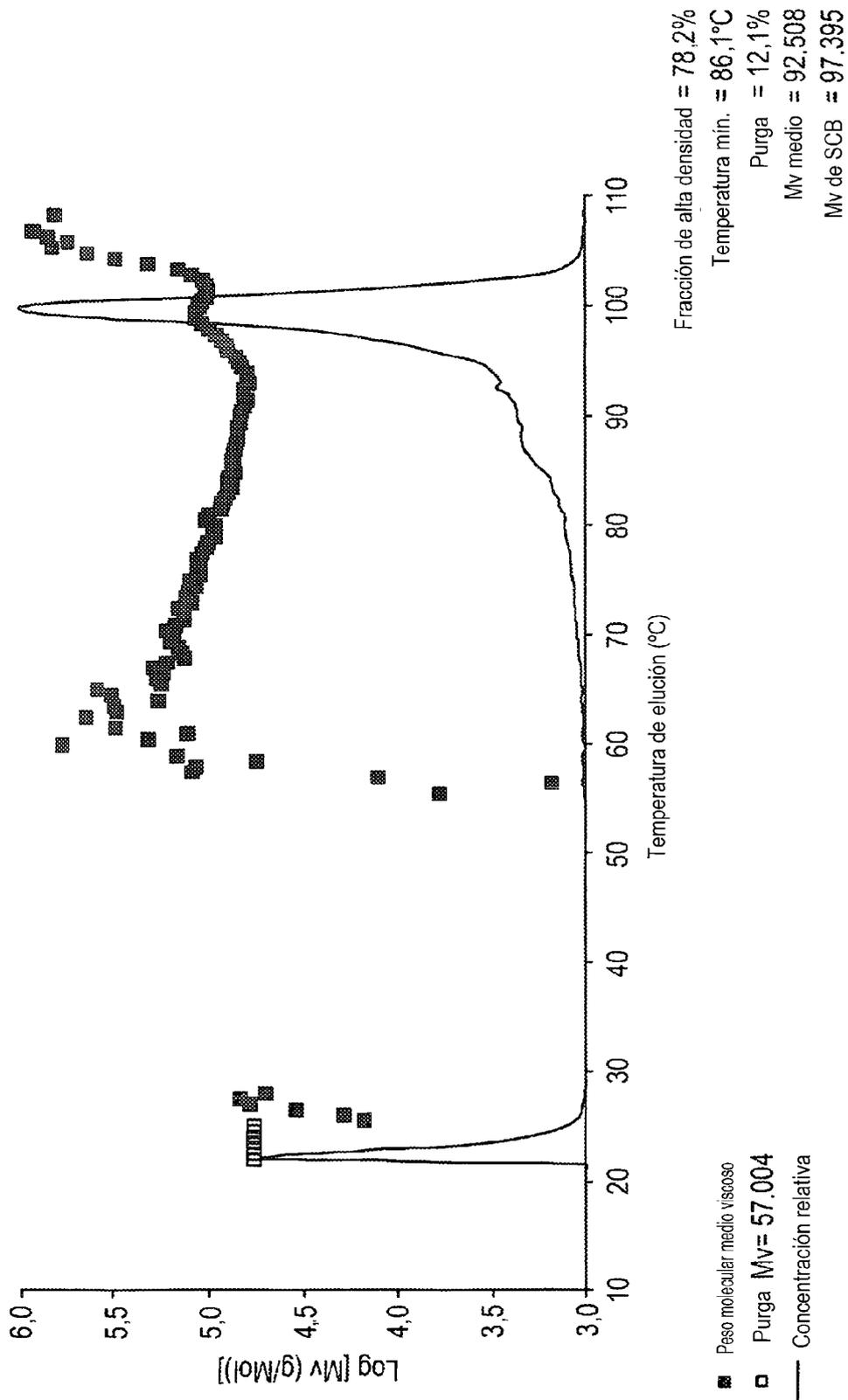


FIG. 5
Muestra I516

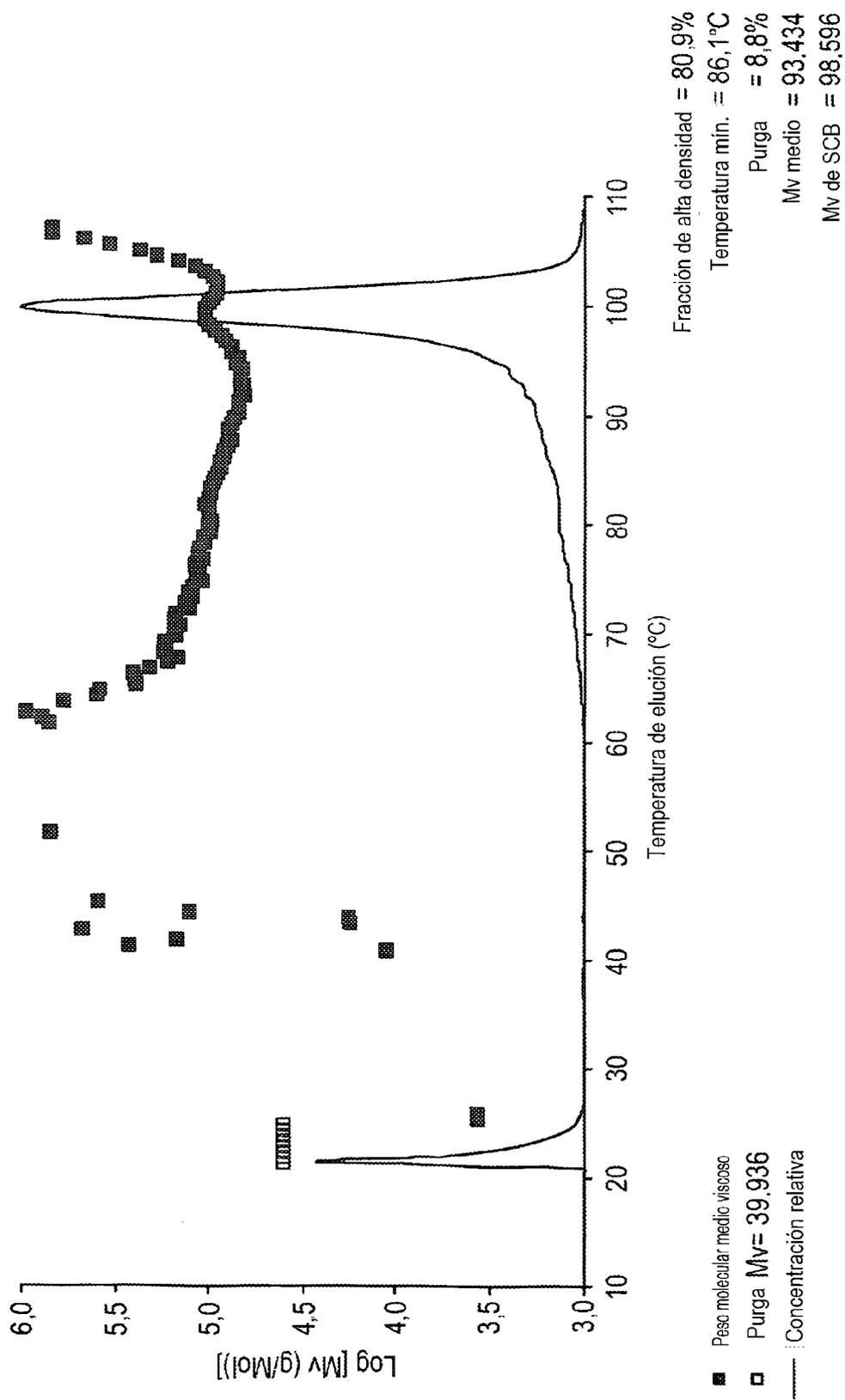


FIG. 6

Muestra I517

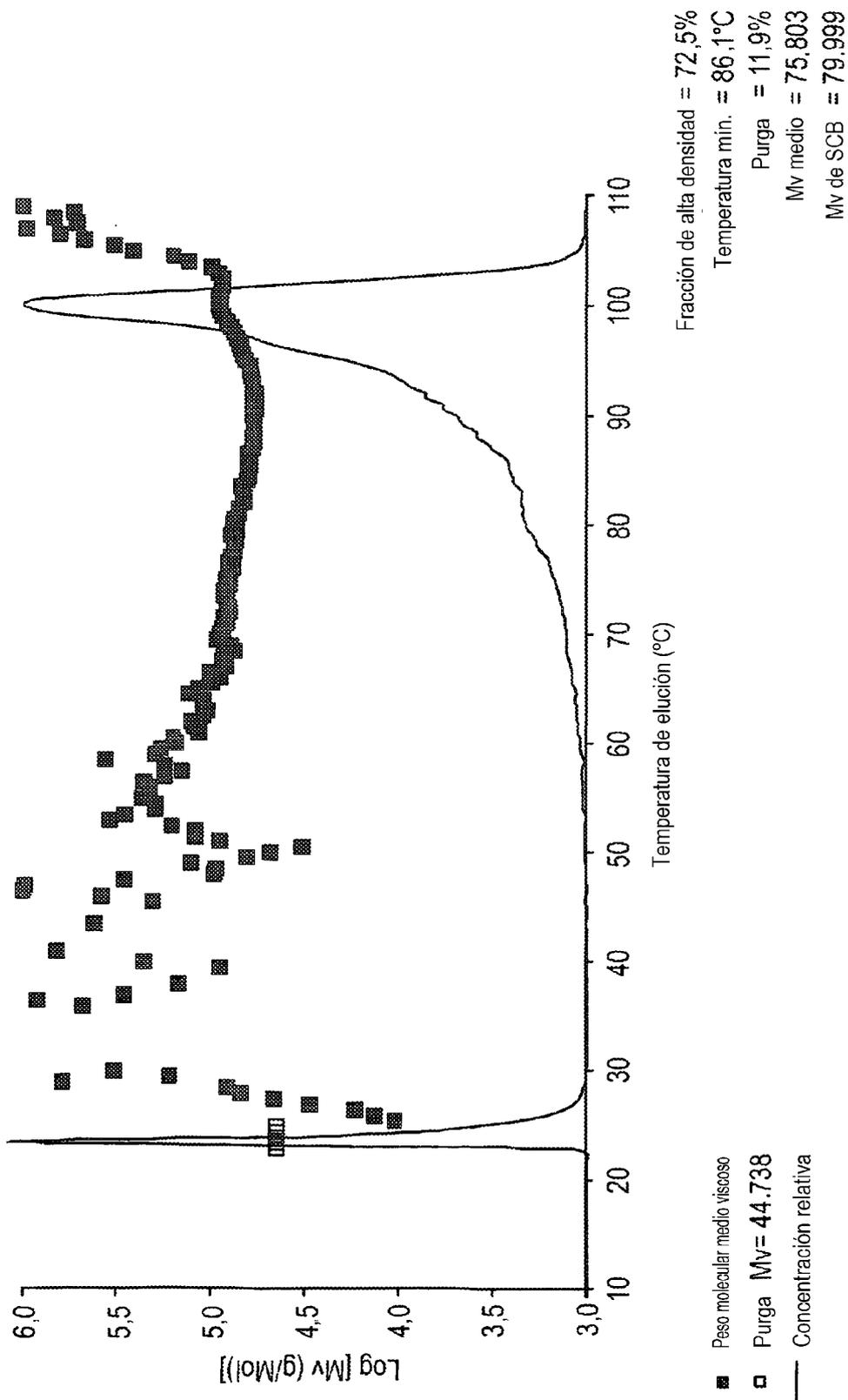


FIG. 7
Muestra 1922

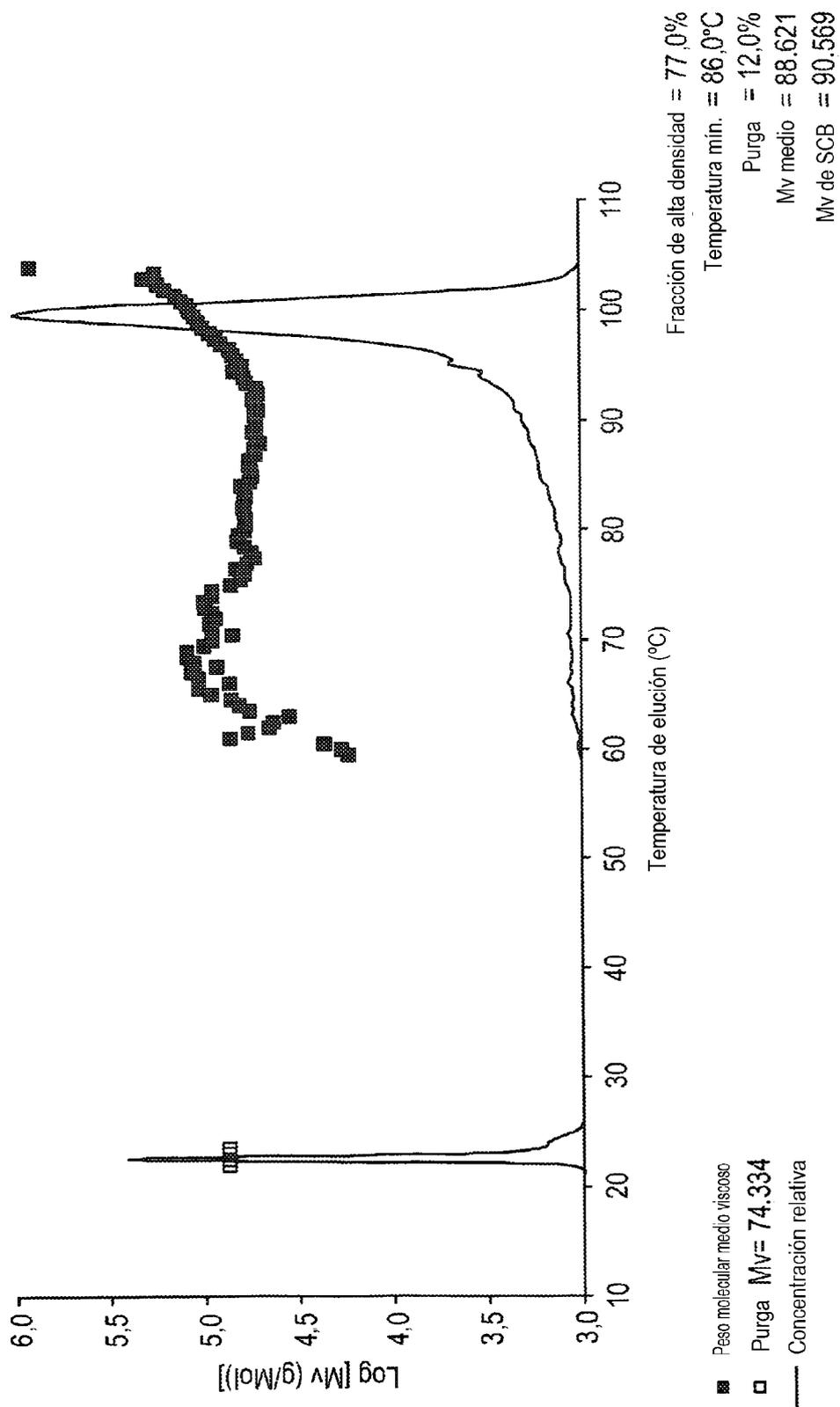


FIG. 8

Muestra C453

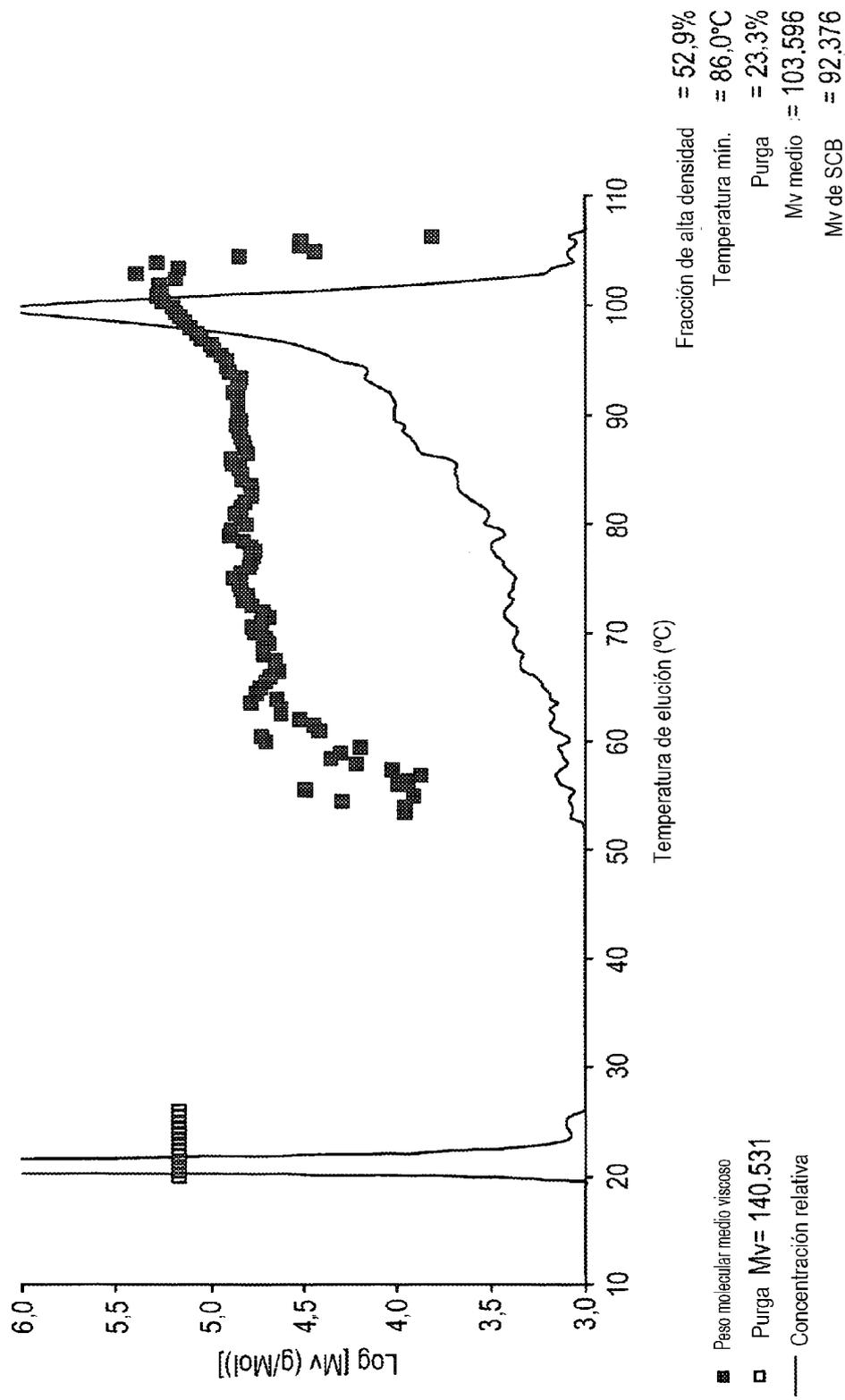


FIG. 9
Muestra C454

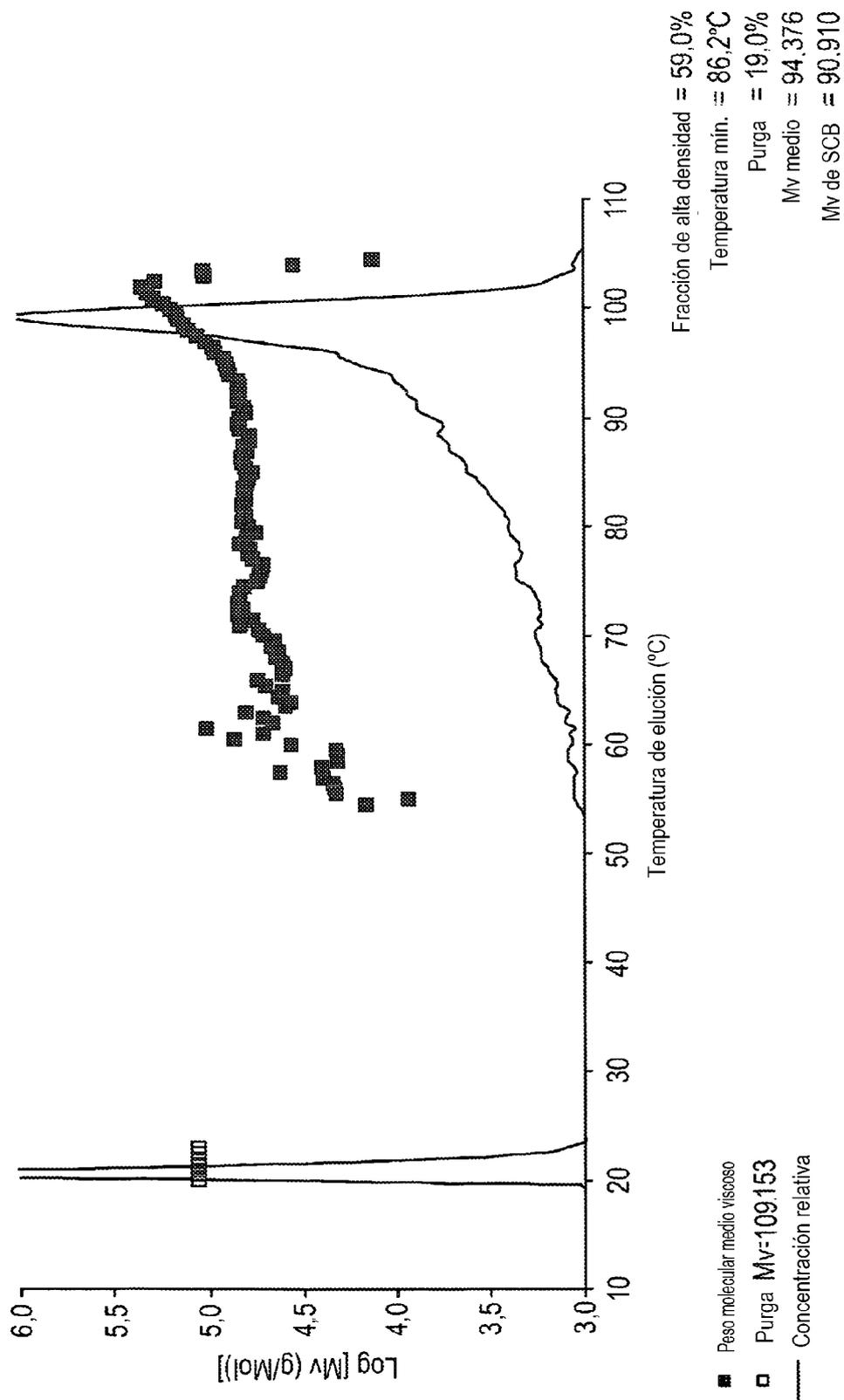


FIG. 10

Muestra C510

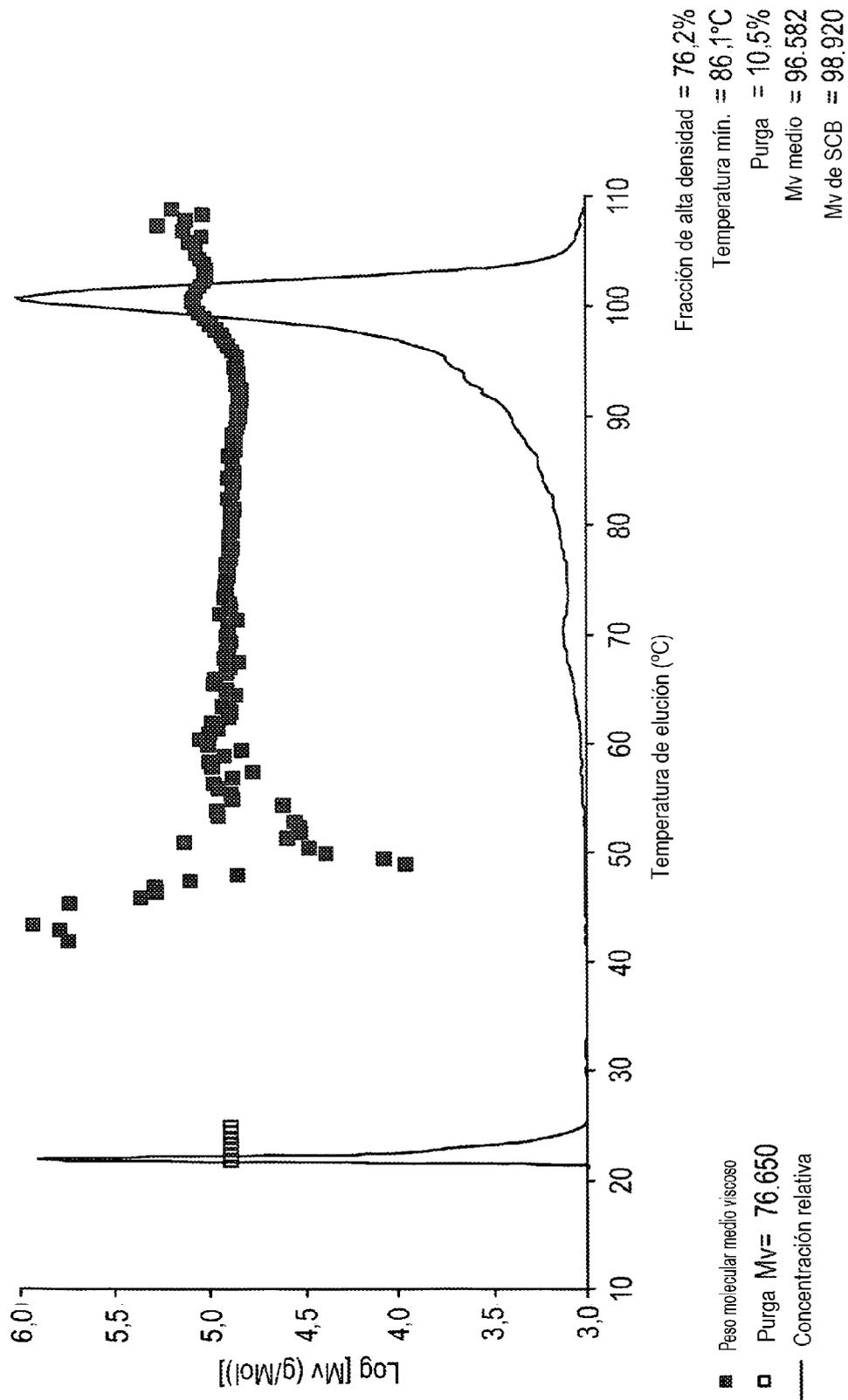


FIG. 11
Muestra C512

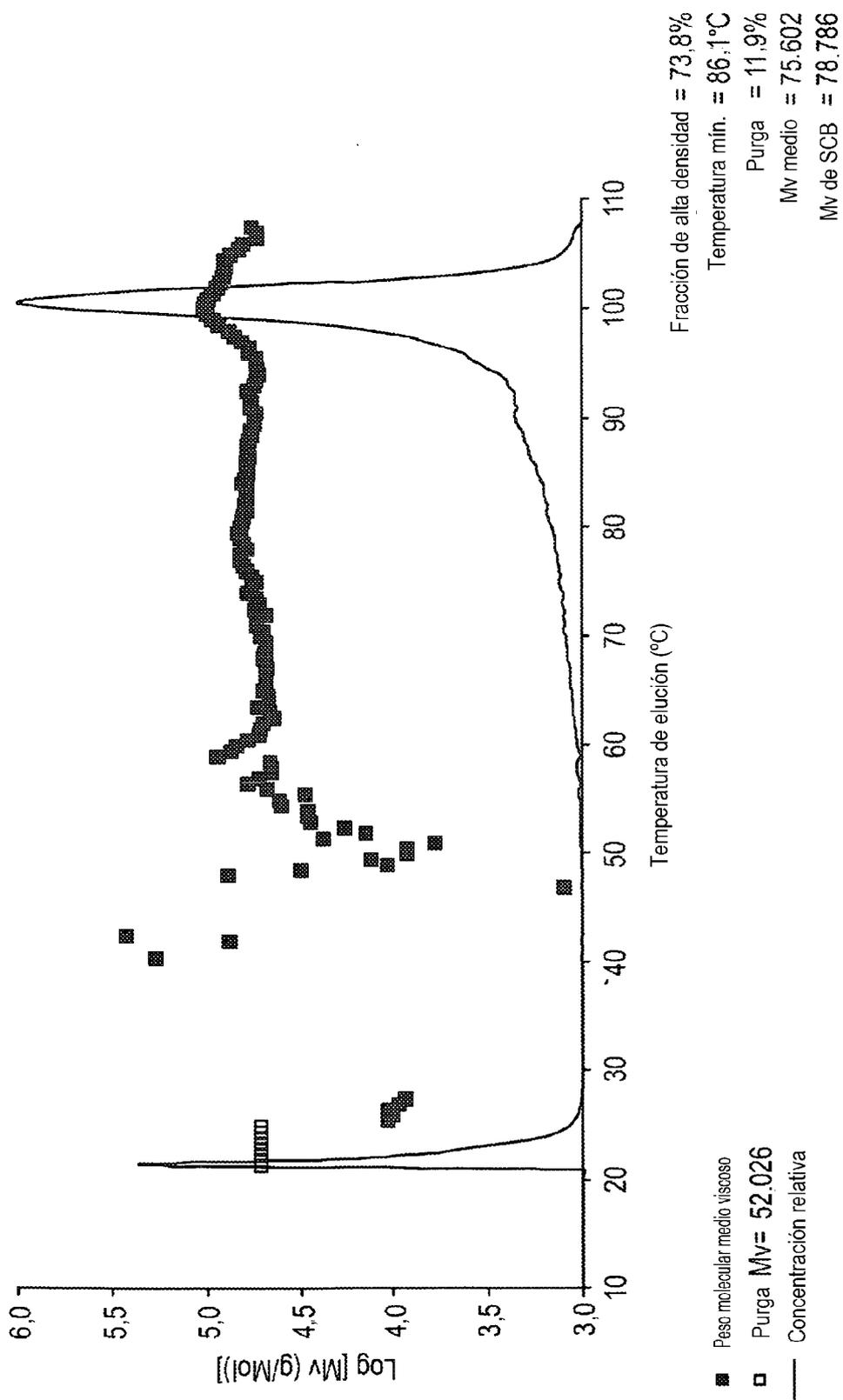


FIG. 12

Muestra C586

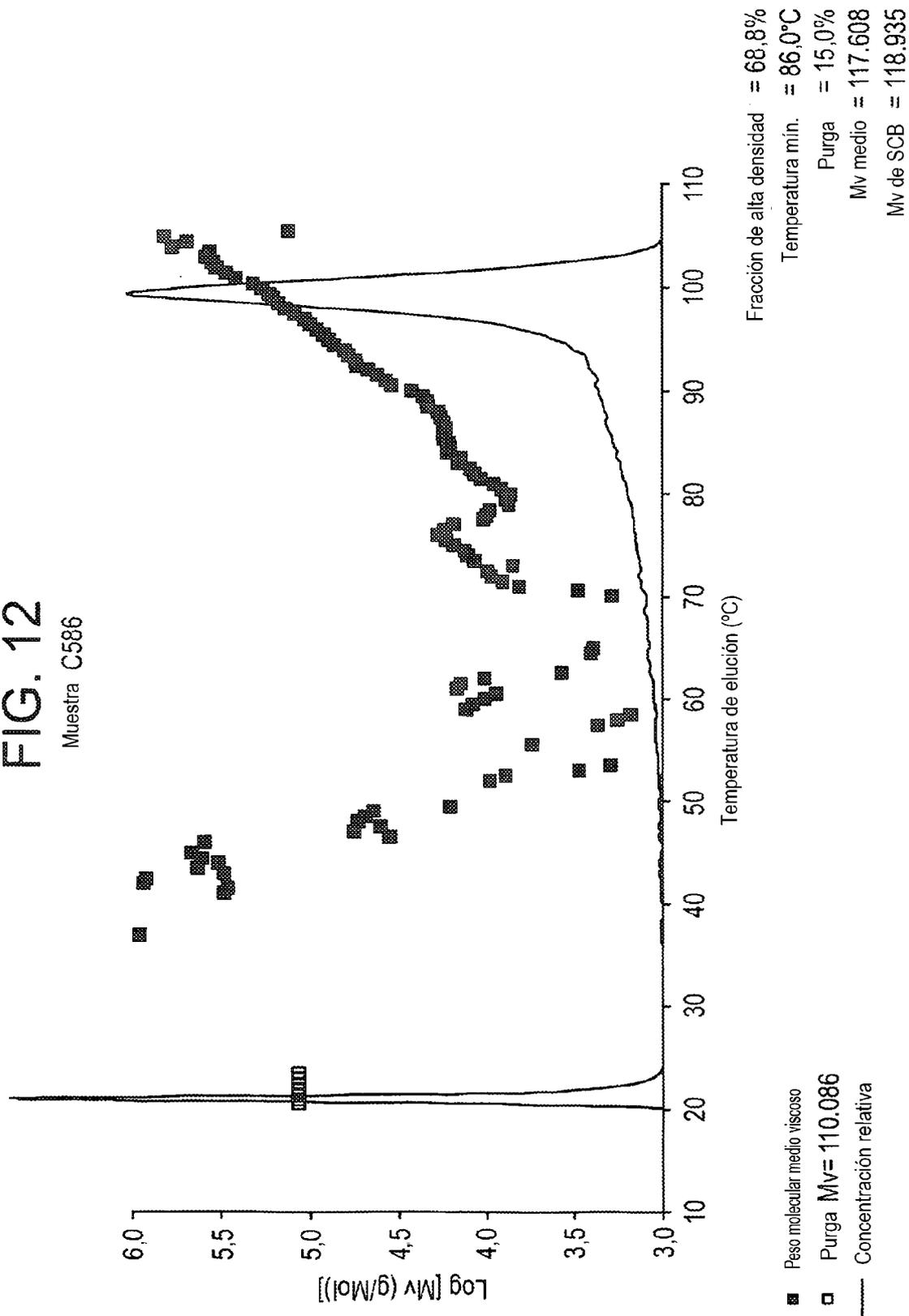


FIG. 13

Muestra C587

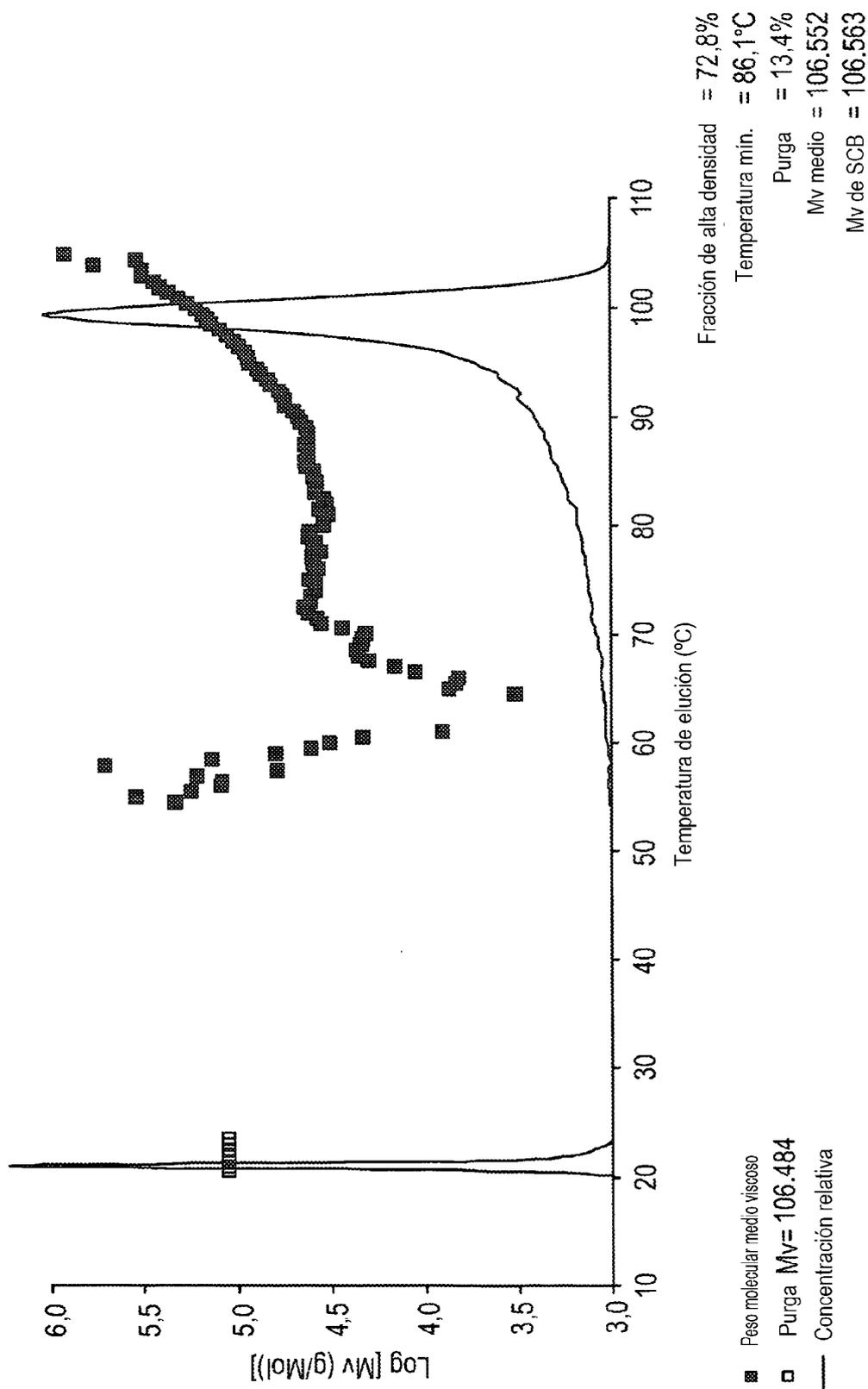


FIG. 14

Muestra C588

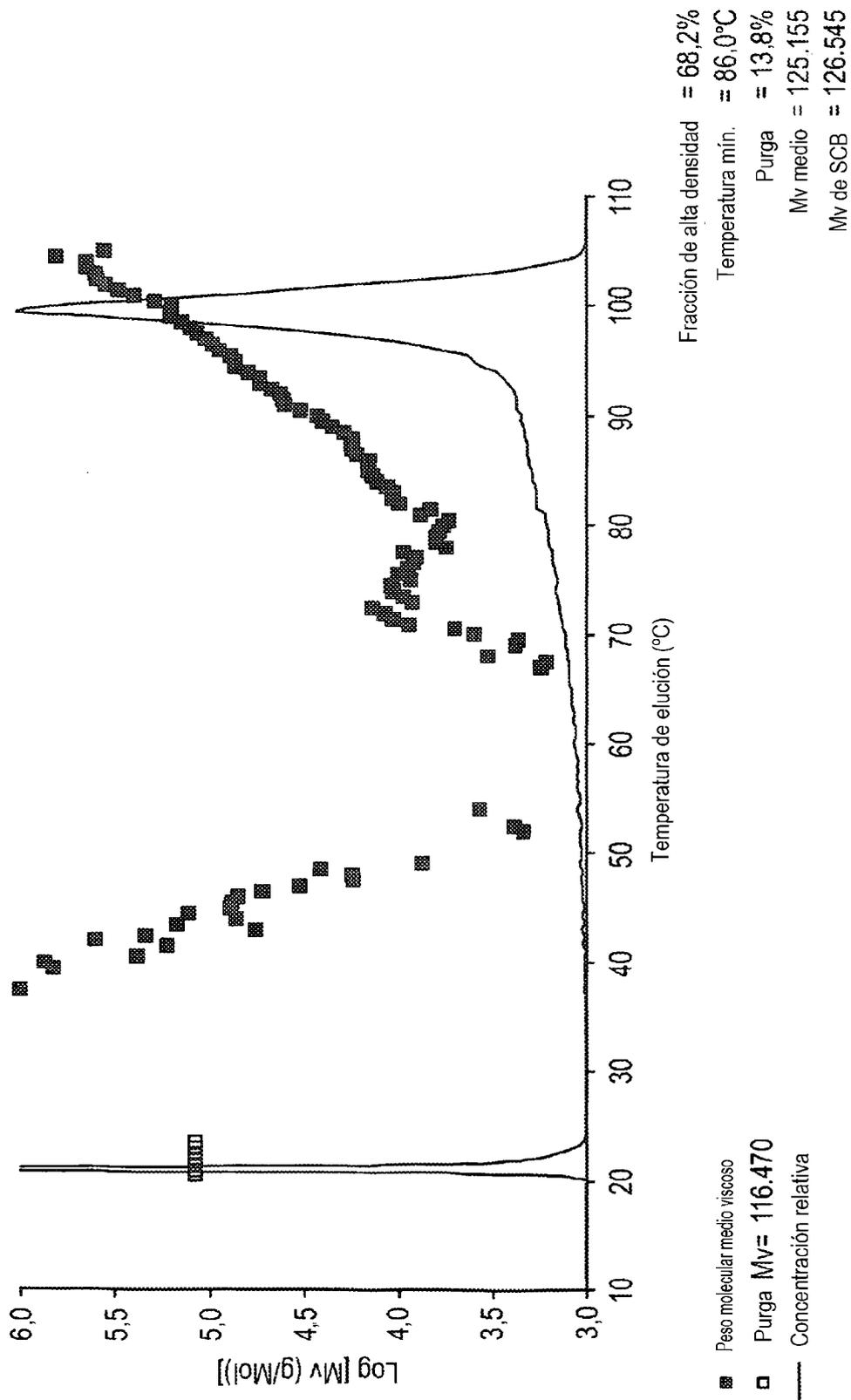


FIG. 15

Muestra C589

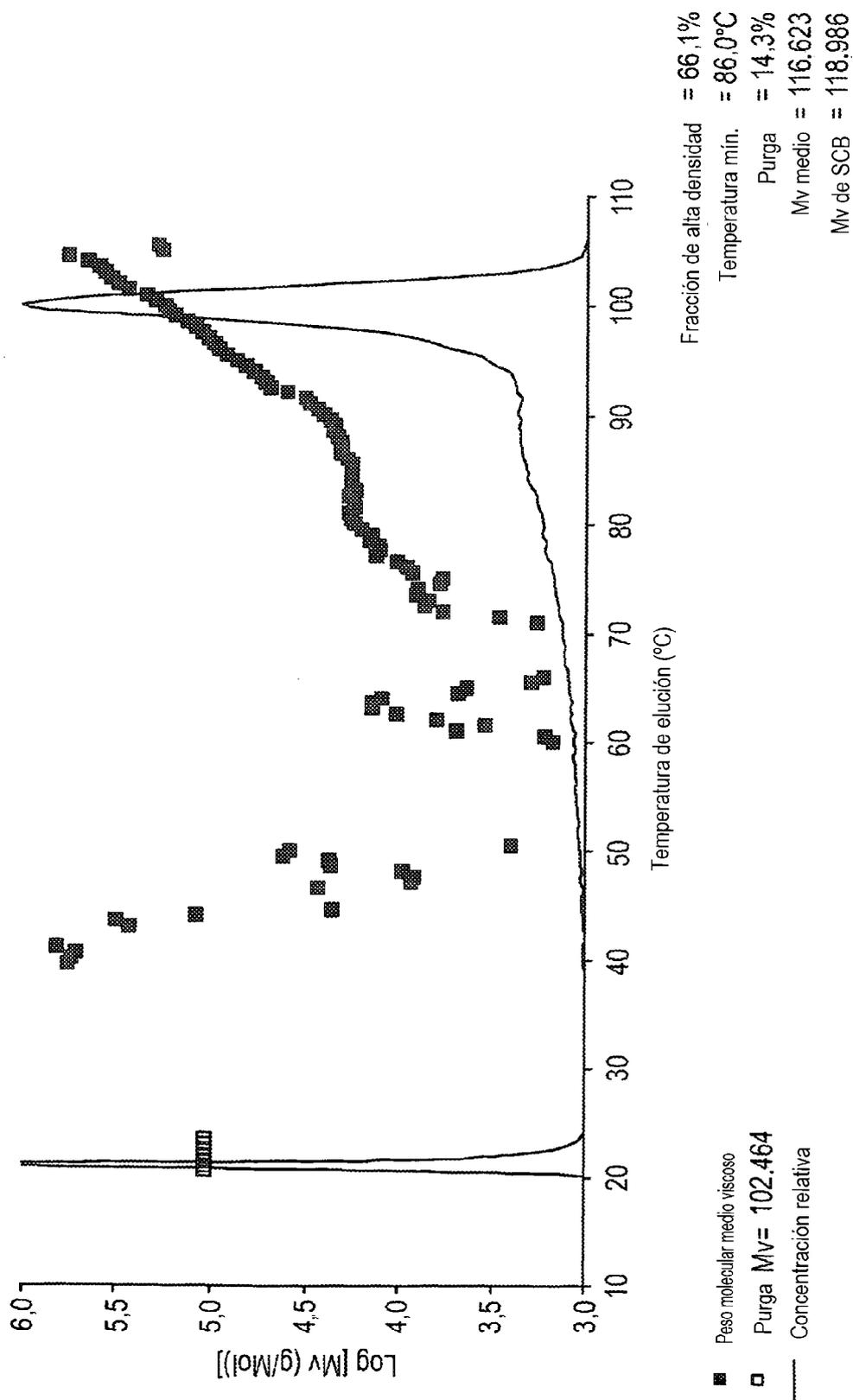


FIG. 16
Muestra C590

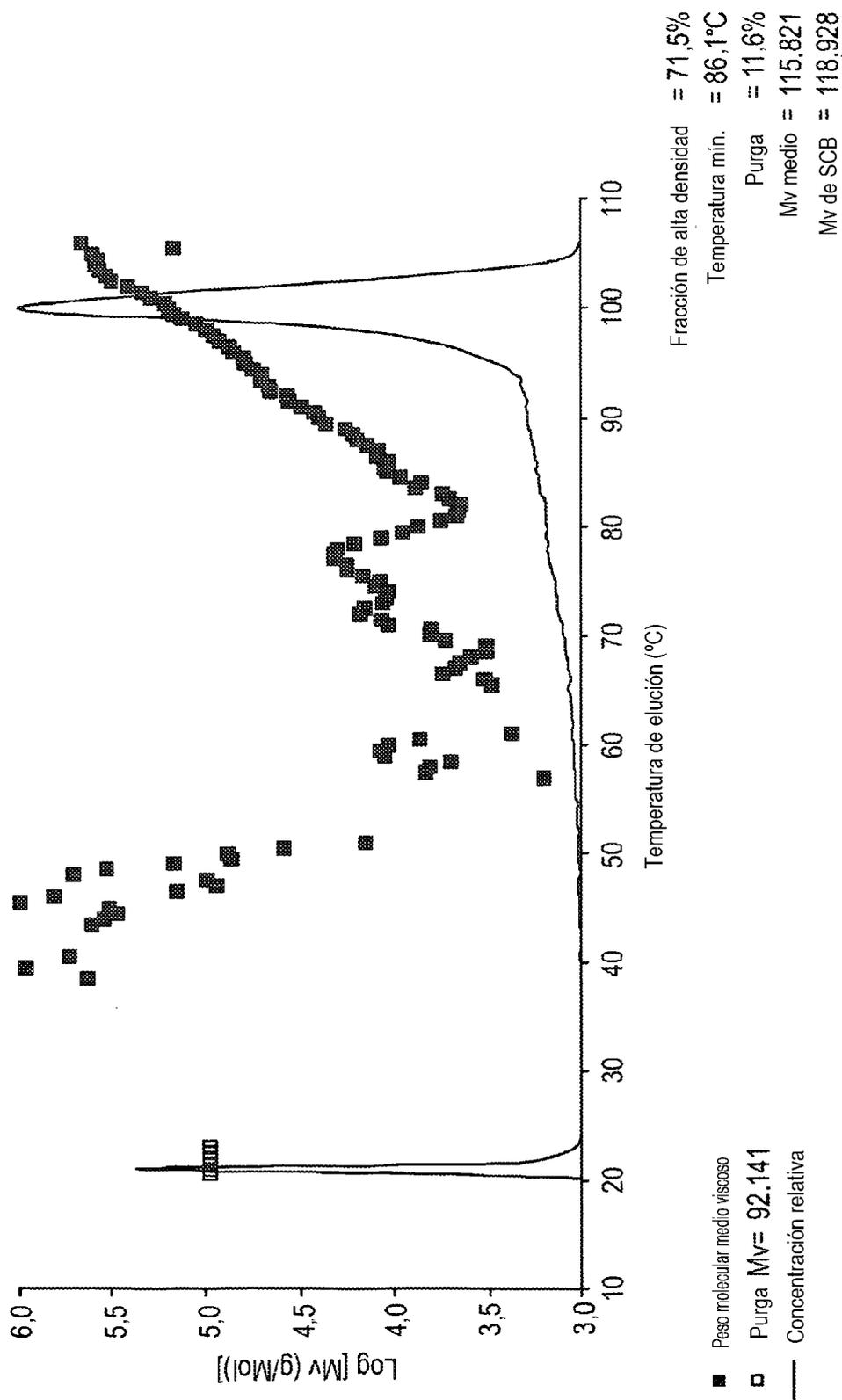


FIG. 17
Muestra C591

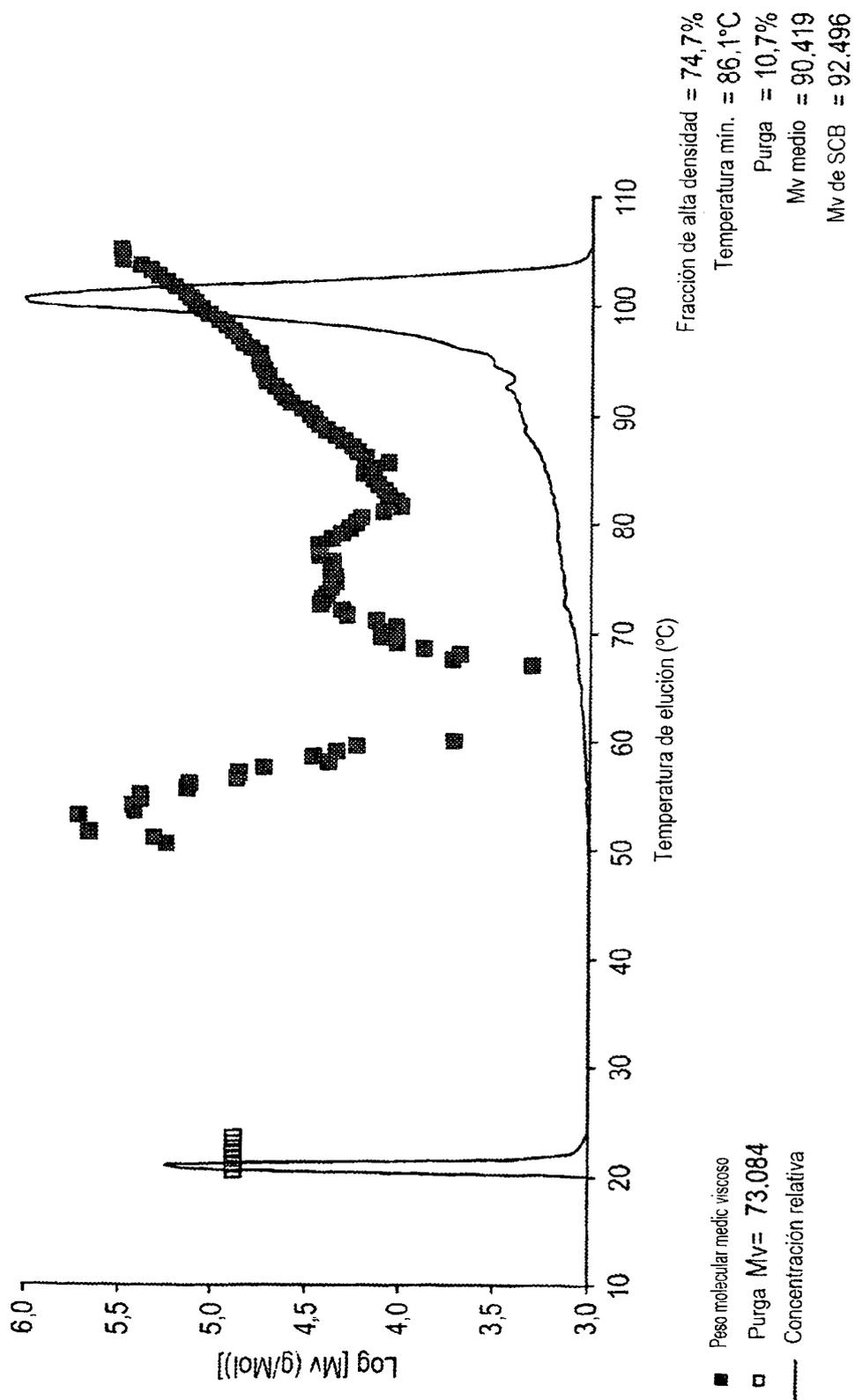


FIG. 18

Muestra C592

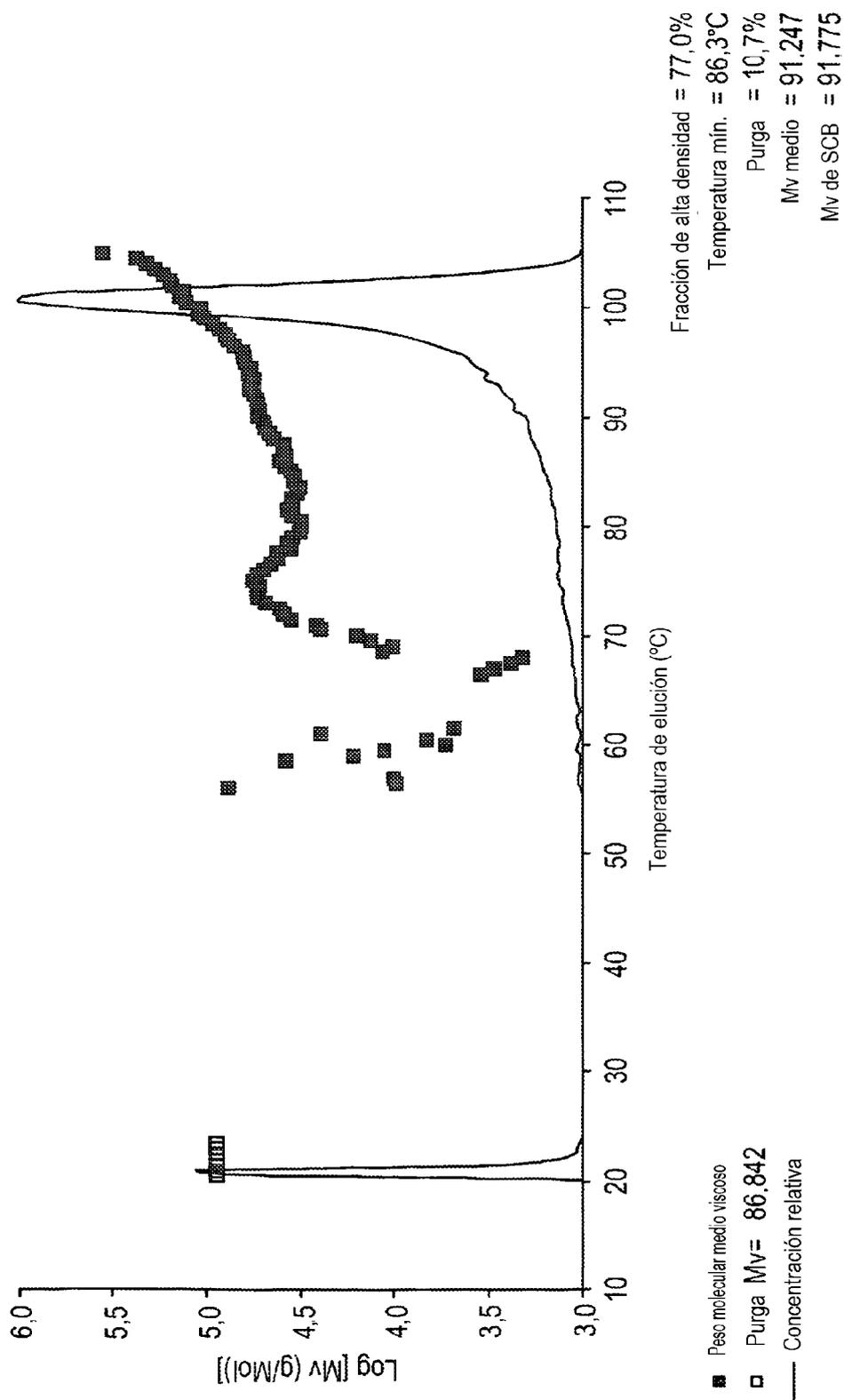


FIG. 19

Muestra C636

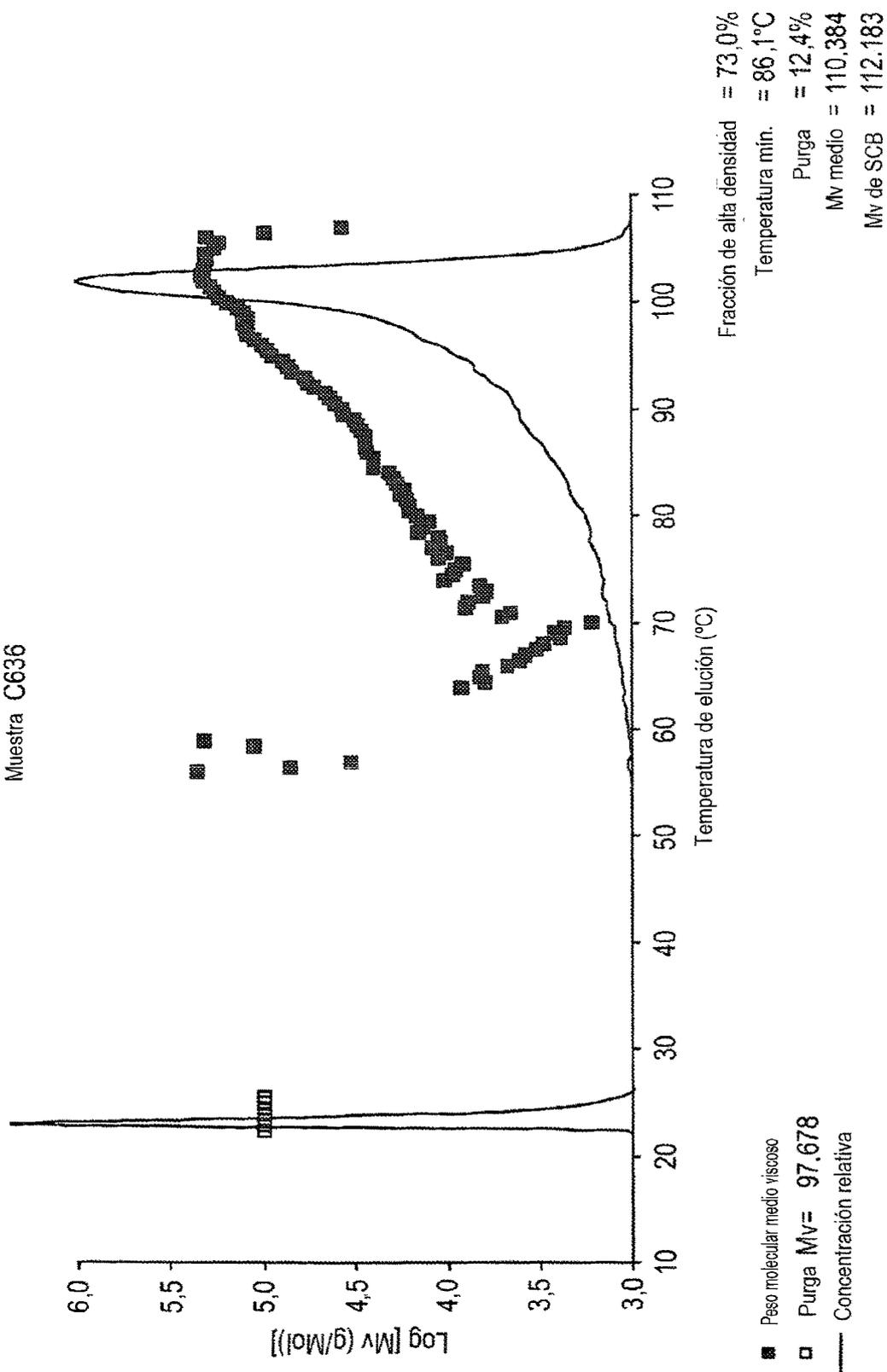


FIG. 20

Muestra C916

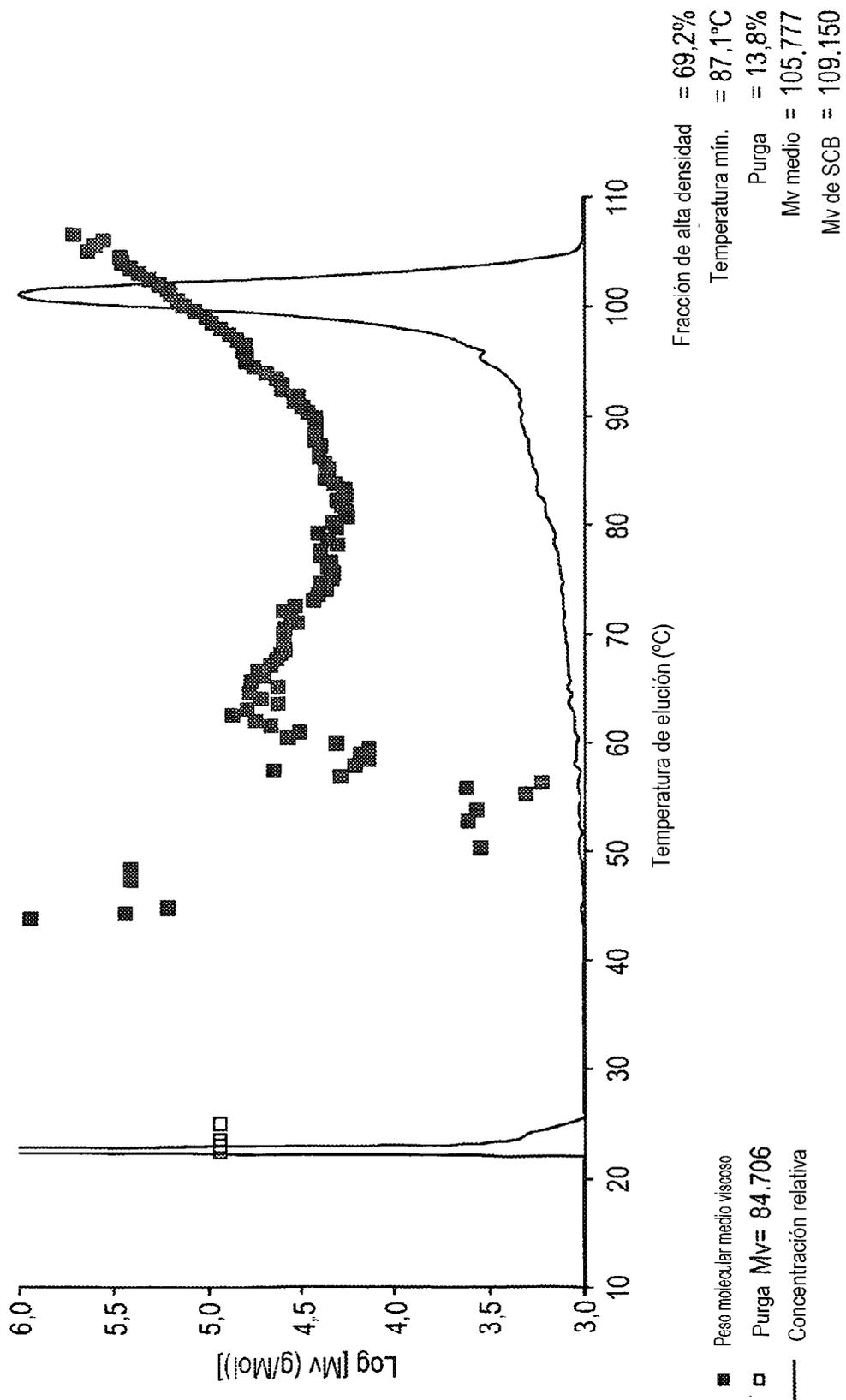


FIG. 21
Muestra C918

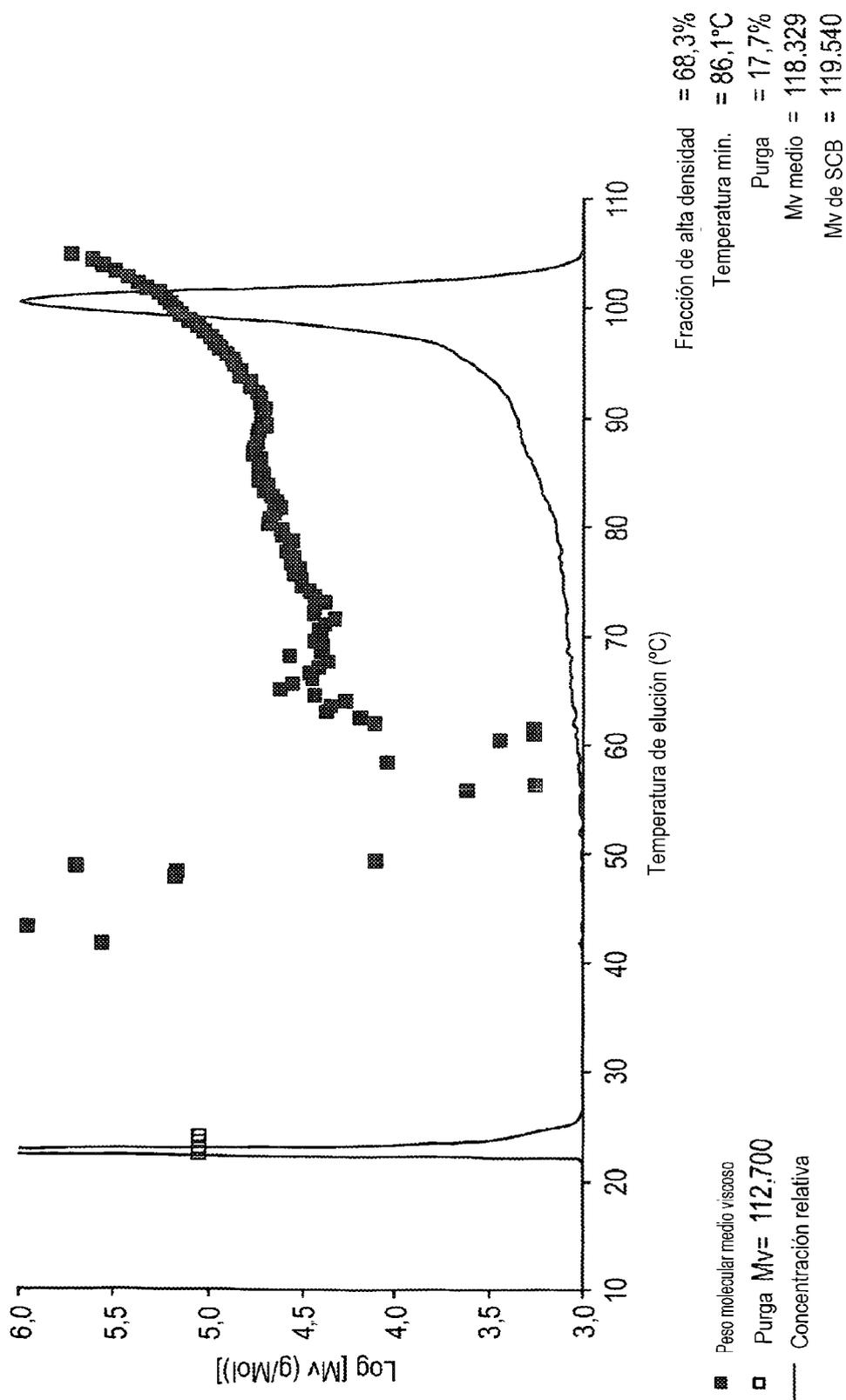


FIG. 22

Muestra C919

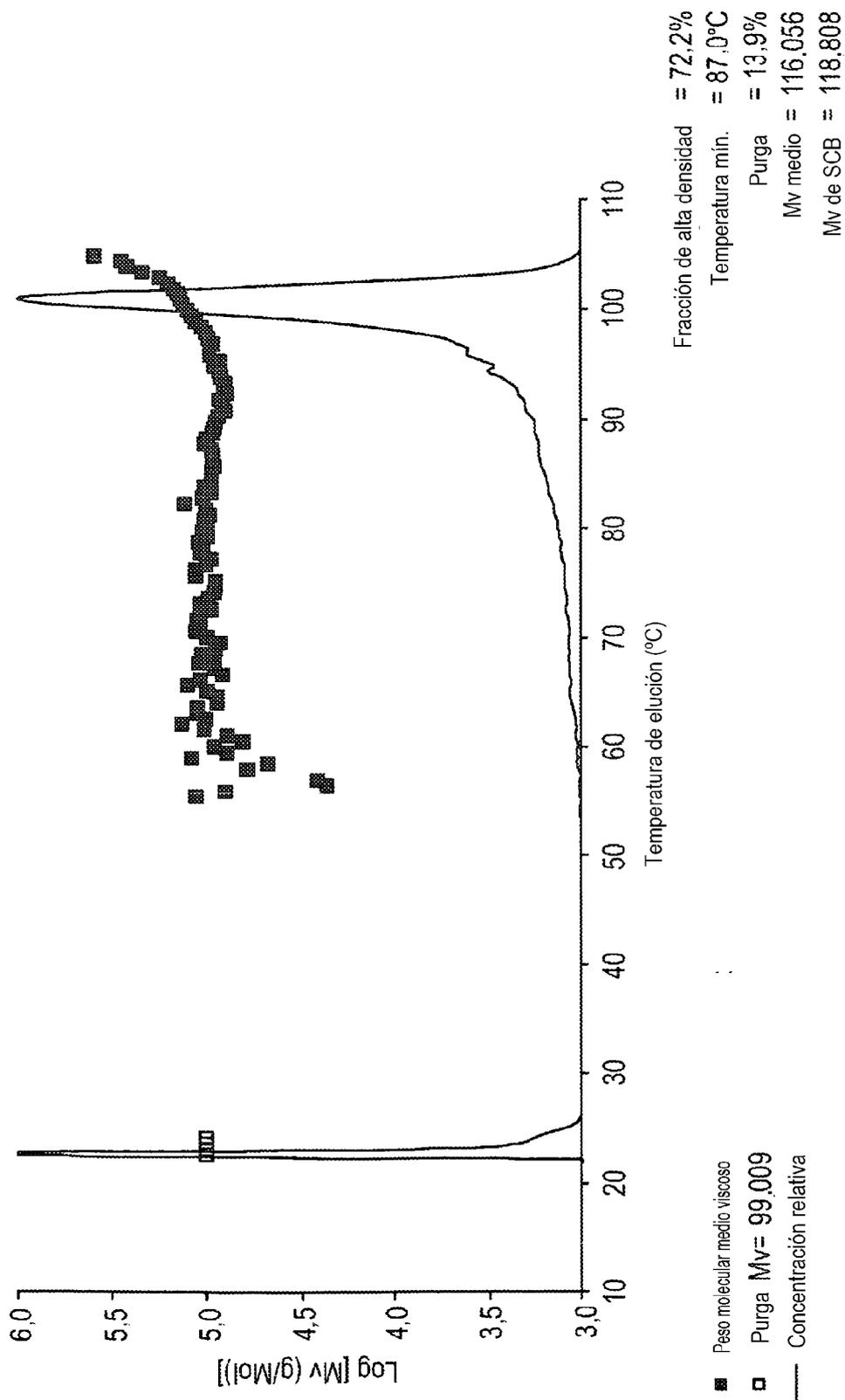


FIG. 23
Muestra C920

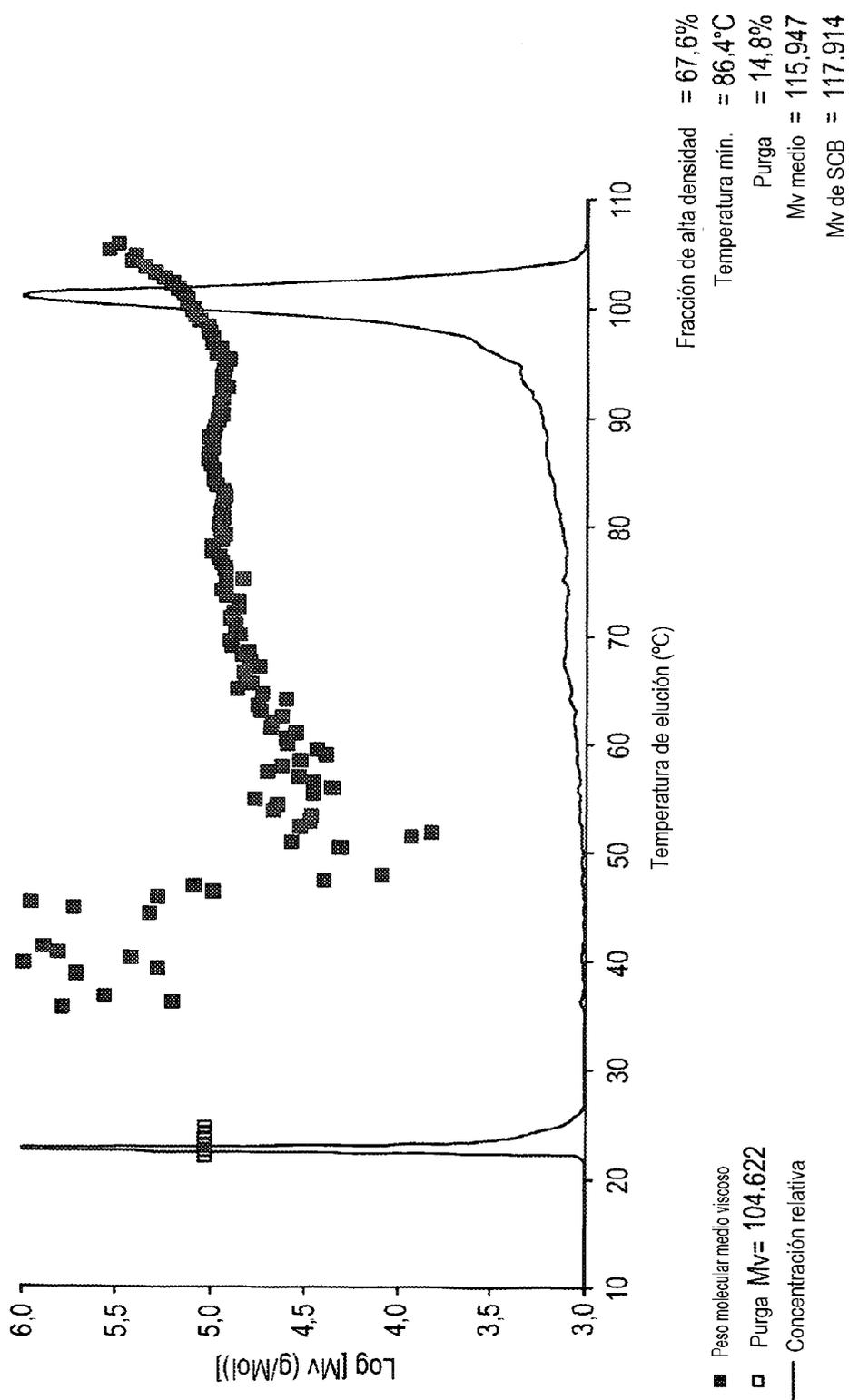


FIG. 24

Muestra C921

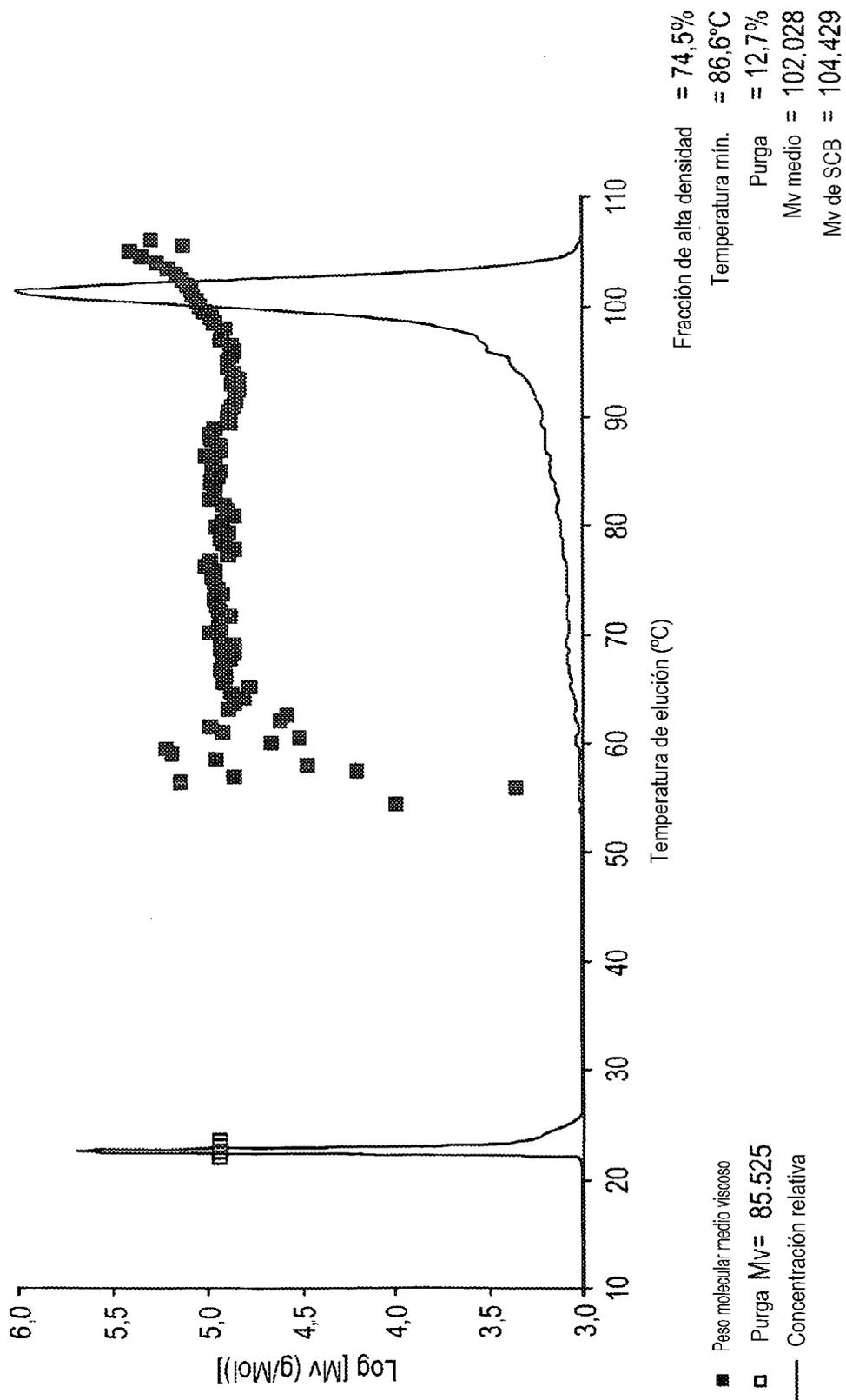


FIG. 25

Muestra C923

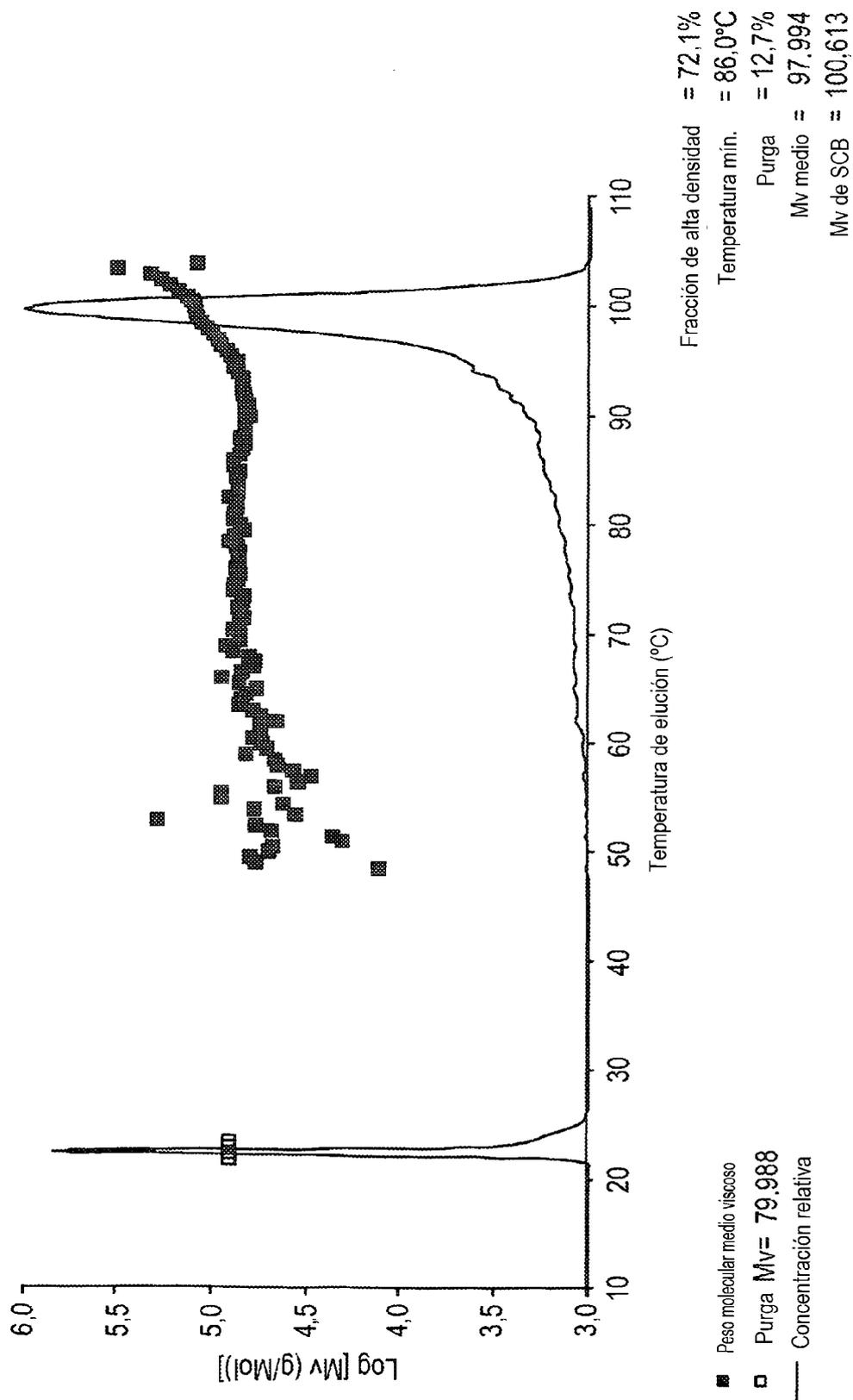


FIG. 26

Muestra C924

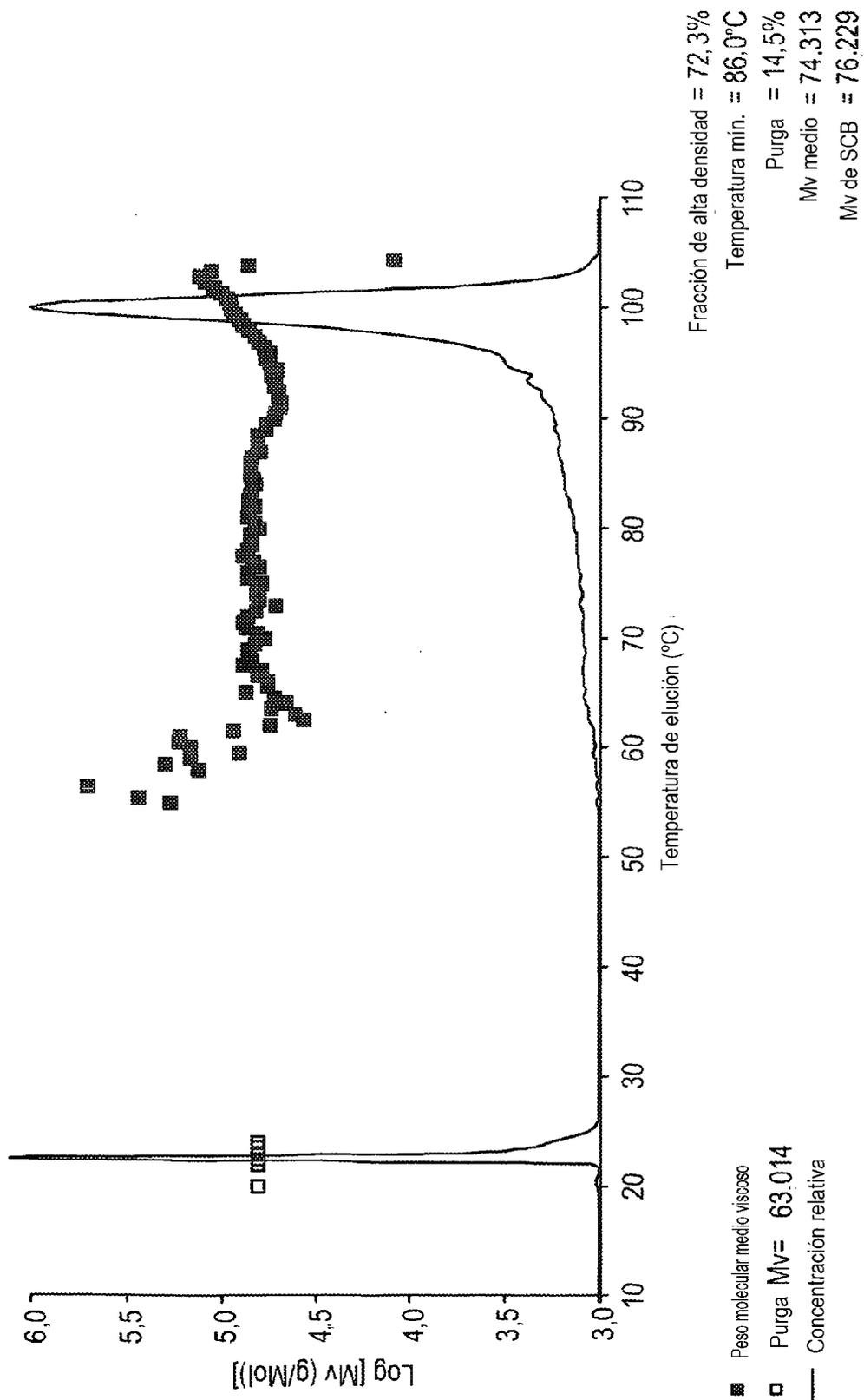


FIG. 27
Muestra Com049

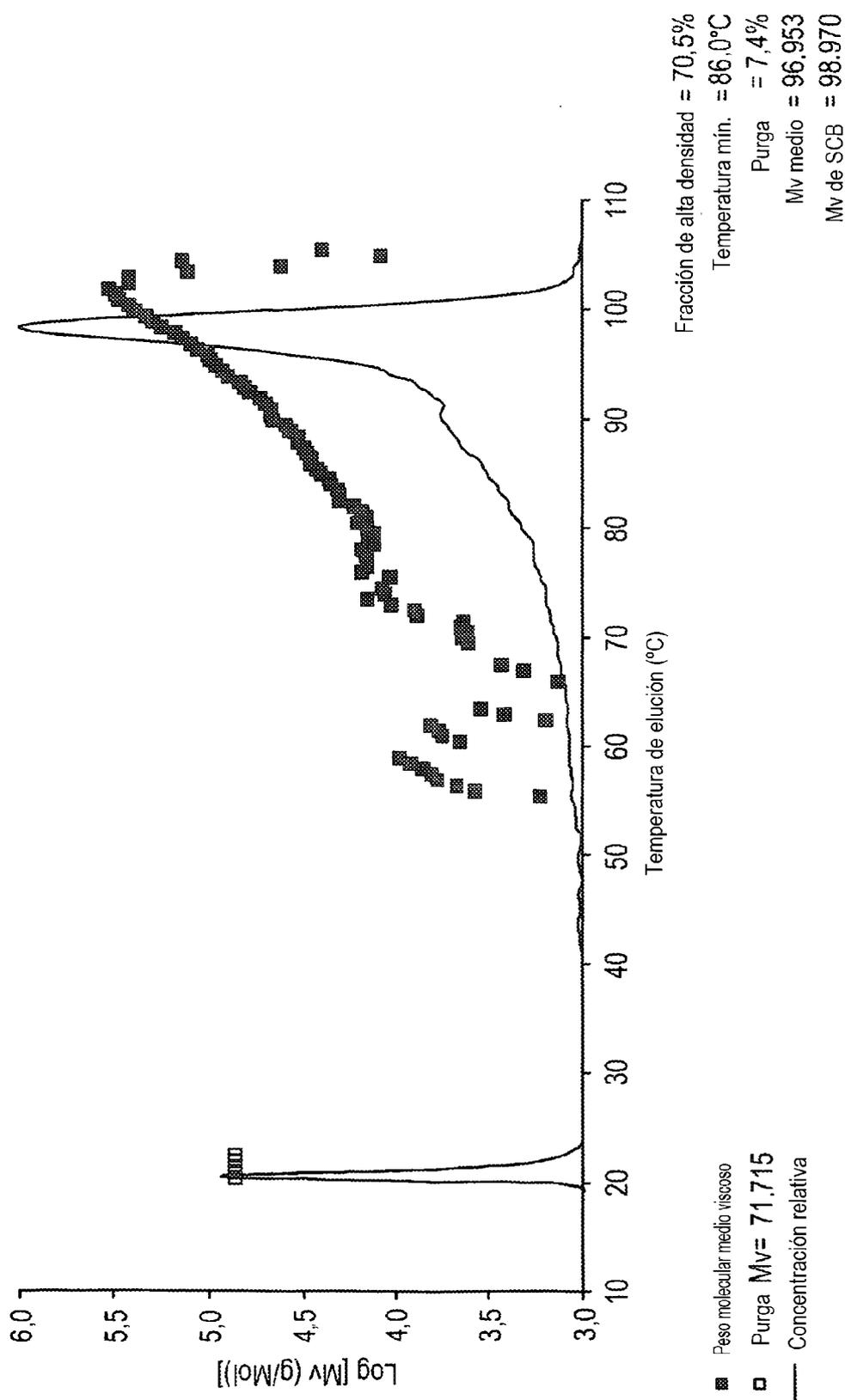


FIG. 28

Muestra Com769

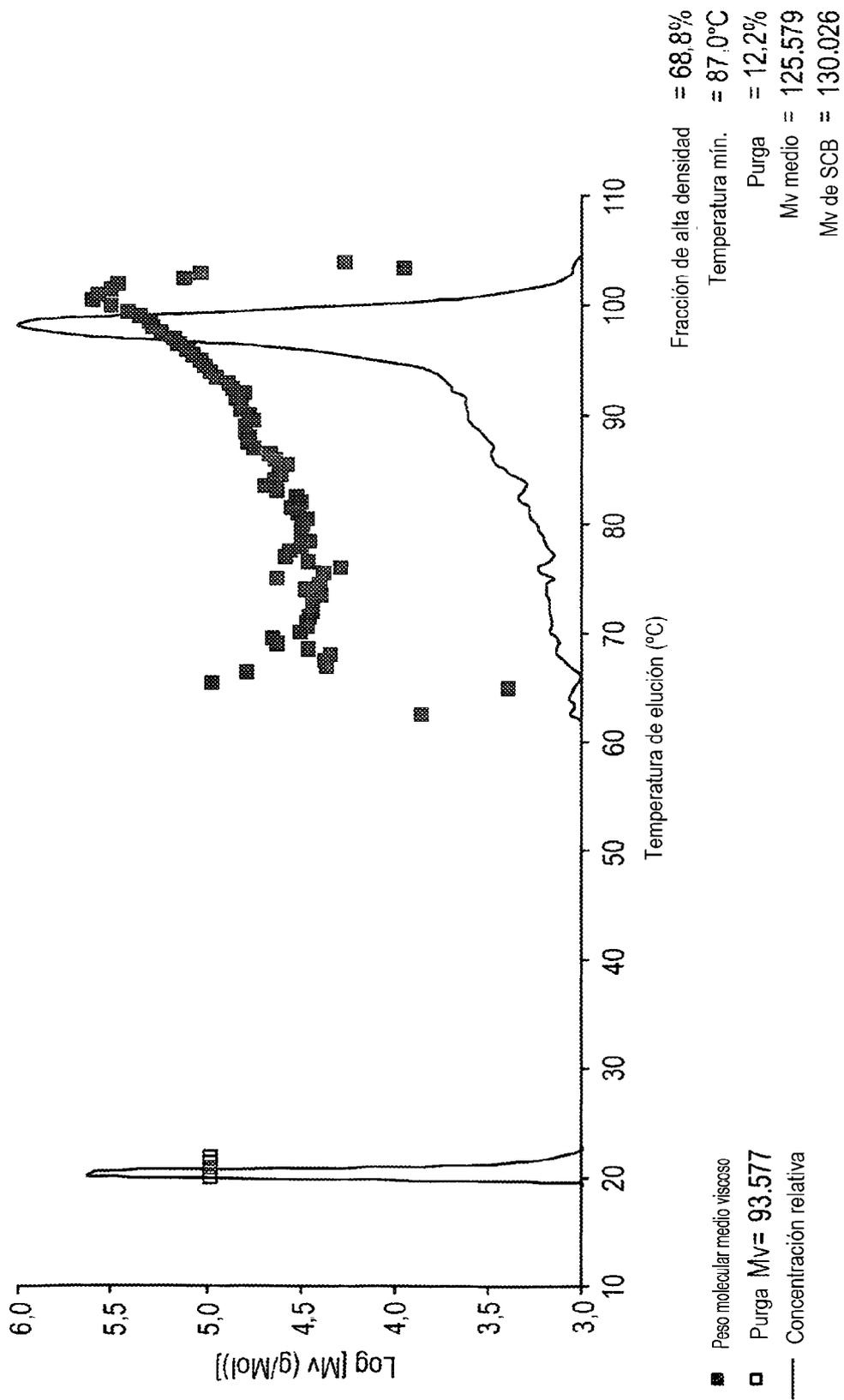


FIG. 29

Ejemplo de la invención D20

