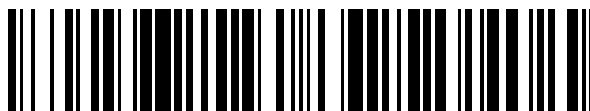


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 634**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01) **C08L 23/04** (2006.01)
C08F 10/04 (2006.01) **F16L 9/12** (2006.01)
C08F 10/14 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 110/04 (2006.01)
C08F 110/14 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
C08F 210/04 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05744340 .0**
96 Fecha de presentación: **04.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1781712**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **COMPOSICIONES DE POLIETILENO BIMODAL DE ALTA RESISTENCIA.**

30 Prioridad:
13.08.2004 US 918190

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.02.2012

73 Titular/es:
UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC
5555 SAN FELIPE SUITE 1950
HOUSTON, TX 77056, US

72 Inventor/es:
KWALK, Tae, Hoon

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 634 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 bimodal de alta resistencia

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 Las realizaciones de la presente invención generalmente se refieren a composiciones que contienen polietileno, particularmente composiciones de polietileno de alta resistencia, que son preferentemente composiciones de polietileno bimodal.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se han dirigido esfuerzos continuos para fabricar composiciones para tuberías, particularmente composiciones para tuberías de alta resistencia. El objetivo es que la resina se fabrique de manera económica y eficaz, pero que también proporcione una tubería con el balance correcto de propiedades, por ejemplo, resistencia y los niveles de rigidez adecuados, así como una buena capacidad de procesamiento. Algunas resinas para tuberías incluyen polietileno, que es a lo que se refiere la materia sujeta a las reivindicaciones, posteriormente.

- 15 Algunas patentes que se refieren a composiciones de polietileno, y procedimientos para fabricar polietileno, incluyen las siguientes: Patentes de Estados Unidos Nº 4.336.352; 5.091.228; 5.110.685; 5.208.309; 5.274.056; 5.635.262; 5.338.589; 5.344.884; 5.378.764; 5.494.965; 5.739.225; 5.795.941; 6.090.893; 6.340.730; 6.359.072; 6.388.017; 6.388.115; 6.403.717; 6.420.580; 6.441.096; 6.476.166; 6.534.604; 6.562.905; 6.605.675; 6.608.149; y las patentes WO 97/47682 y WO 94/22948. Otras patentes y publicaciones se enumeran en la página de la portada de la patente.

Sumario

- 20 En el presente documento se desvelan diversas composiciones, incluyendo una composición de polietileno bimodal de alta resistencia que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ o mayor y una polidispersión global (IPD) de 35 a 50, comprendiendo la composición un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular, en la que: la proporción del peso molecular medio en peso del componente de alto peso molecular respecto al peso molecular medio en peso del componente de bajo peso molecular ($M_{wHMW}:M_{wLMW}$) es 30 o mayor; y la composición califica como un material PE 100 tal que, de acuerdo con ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición sujeta a resistencia de tubería interna tiene un esfuerzo extrapolado de 10 MPa o superior cuando la curva de resistencia de la tubería interna se extrapola a 50 o 100 años, de acuerdo con ISO 9080:2003(E).

Breve descripción de las figuras

- 30 La figura 1 es una curva de distribución de peso molecular global y las curvas de distribución de peso molecular individuales de dos componentes después de desenrollarse.

Descripción detallada de la invención

Definiciones y Propiedades

- 35 Diversos términos que se usan en el presente documento se definen a continuación. La extensión en la que se usa un término en una reivindicación no se define a continuación, o en algún otro punto del presente documento, debería darse la definición más amplia que los expertos en la materia le den a ese término como se refleja en una o más publicaciones o patentes concedidas.

- 40 Por razones de conveniencia, se identifican diversos procedimientos de ensayos específicos para determinar propiedades tales como peso molecular medio, esfuerzo extrapolado, índice de polidispersión (IPD), índice de flujo (IF) y relación de flujo fundido (MFR). Sin embargo, cuando un experto en la materia lee esta patente y desea determinar si una composición o polímero tiene una propiedad particular identificada en una reivindicación, entonces puede seguirse cualquier procedimiento o procedimiento de ensayo publicado o bien reconocido para determinar esta propiedad (aunque se prefiere el procedimiento específicamente identificado, y que cualquier procedimiento especificado en una reivindicación es obligatorio no preferido). Cada reivindicación debería interpretarse cubriendo los resultados de cualquiera de estos procedimientos, incluso hasta el punto de que diferentes procedimientos puedan producir resultados o diferentes medidas. Así, un experto en la materia debe esperar variaciones experimentales en propiedades medidas que se reflejan en las reivindicaciones. Todos los valores numéricos pueden considerarse como "aproximados" o "aproximadamente" el valor indicado, en vista de la naturaleza de los ensayos en general.

- 50 La densidad es una propiedad física de una composición, determinada de acuerdo con ASTM-D-1505, y se expresa en gramos por centímetro cúbico (o gramos por mililitro).

Excepto el grado en el que se ha especificado la densidad actual, el término "densidad alta" significa cualquier densidad de 0,940 g/cm³ o superior y alternativamente 0,945 g/cm³ o superior, alternativamente 0,950 g/cm³ o superior.

superior y alternativamente a un $0,960 \text{ g/cm}^3$ o superior, y un intervalo ilustrativo de una composición de densidad alta es de $0,945 \text{ g/cm}^3$ a $0,967 \text{ g/cm}^3$.

El término "polietileno" significa un polímero fabricado de al menos un 50% de unidades derivadas de etileno, preferentemente al menos un 70% de unidades derivadas de etileno, más preferentemente al menos un 80% de unidades derivadas de etileno o un 90% de unidades derivadas de etileno, o un 95% de unidades derivadas de etileno o incluso un 100% de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser así un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene otras unidades monoméricas. Un polietileno descrito en el presente documento puede, por ejemplo, incluir unidades derivadas de un comonomero que es preferentemente una α -olefina, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Otras realizaciones pueden incluir etacrilato o metacrilato.

El término "composición" (por ejemplo composición de polietileno) por sí mismo, significa de manera amplia, cualquiera material que incluya polietileno, y puede abarcar cualquier composición mezclada que incluya no sólo el polietileno bimodal descrito en el presente documento, sino también otros polímeros y opcionalmente aditivos, por ejemplo, negro de carbón y preferentemente incluye aditivos que se usan para fabricar resinas para tuberías. Una composición puede ser una composición de "mezcla" (mezclada), que puede incluir otros polímeros, por ejemplo, otros polietilenos o no polietilenos, o una composición "no mezclada", que no incluye otros polímeros. En algunas realizaciones la expresión "composición de polietileno" consiste en polietileno bimodal solo, mientras que en otras realizaciones, la expresión "composición de polietileno" consiste esencialmente el polietileno bimodal, es decir, que carece de cantidades significativas de otros materiales, por ejemplo menos de 5% en peso de otros polímeros. Sin embargo, una composición que incluye aditivos no poliméricos tales como negro de carbón se considera aún como una composición que consiste esencialmente en un polietileno bimodal.

El término "bimodal", cuando se usa en el presente documento para describir un polímero o una composición polimérica, por ejemplo, polietileno, significa "distribución de peso molecular bimodal", cuyo término se entiende como que tiene la definición más amplia que los expertos en la materia pertinente han dado a este término, como se refleja en una o más publicaciones impresas o patentes concedidas. En la figura 1 del presente documento se muestra al menos un ejemplo de un polietileno bimodal, en la que el eje horizontal se expresa como el logaritmo de peso molecular ($\text{Log } P_m$). Por ejemplo, una composición que incluye un componente de polietileno con al menos un peso molecular mayor identificable y con un componente de polietileno con al menos un peso molecular menor identificable, por ejemplo, dos picos (como se muestra en la figura 1), se considera que es un polietileno "bimodal", como se usa el término en la presente invención. Un material con más de dos picos de distribución de pesos moleculares diferentes se considerará "bimodal", como se usa este término en el presente documento, aunque el material también puede referirse a una composición "multimodal", por ejemplo, una composición trimodal o incluso tetramodal, etc. Como se señala a continuación, pueden usarse diversos tipos de procedimientos diferentes y configuraciones de reactor para producir una composición de polietileno bimodal, incluyendo mezcla de fusión, reactores en serie (es decir, reactores configurados de forma secuencial) y reactores solos que usan sistemas catalizadores dimetálicos. Cualquier composición de polietileno considerada como una composición "multimodal" en la Patente de Estados Unidos Nº 6.579.922 se considera que está dentro de un significado amplio de la expresión "composición de polietileno bimodal" en el presente documento, aunque existen diferencias importantes entre las composiciones bimodales que se reivindican en el presente documento y las composiciones bimodales desveladas en esta patente. Además, por ejemplo una realización de la composición bimodal es una mezcla de reactor (también en ocasiones referida como una mezcla química), es una composición que se forma (se polimeriza) en un solo reactor, por ejemplo, usando un sistema de catalizadores múltiple (por ejemplo, un catalizador en un sitio dual) mientras que al menos otra forma de realizar una composición bimodal es una mezcla física, por ejemplo una composición formada por mezclando o combinando dos composiciones de polietileno unimodales tras la polimerización.

La expresión "sistema de catalizadores múltiple" incluye cualquier composición, mezcla o sistema que incluya al menos dos compuestos catalizadores diferentes, teniendo cada uno el mismo o diferentes grupos metálicos, incluyendo un "catalizador dual", por ejemplo un catalizador bimetálico. Alternativamente, cada compuesto catalizador diferente del sistema de catalizadores múltiple reside en una sola partícula de soporte, por ejemplo, en cuyo caso un catalizador dual (bimetálico) se considera que es un catalizador soportado. Sin embargo la expresión catalizador bimetálico también incluye, de manera amplia, un sistema o mezcla en la que uno de los catalizadores reside en una colección de partículas de soporte. Preferentemente, en segunda instancia, se introducen los dos catalizadores soportados en un solo reactor, de forma simultánea o secuencial, y se lleva a cabo la polimerización en presencia del sistema de catalizadores bimetálico, es decir, las dos colecciones de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema de catalizadores múltiple incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión.

El término "IF" como se usa en el presente documento significa I_{21} , que se mide de acuerdo con ASTM-1238, Condición E, a 190 grados C.

El término "MFR (I_{21}/I_2)" como se usa en el presente documento significa la relación de I_{21} (también referida como IF) a I_2 , y tanto I_{21} e I_2 se miden de acuerdo con ASTM-1238, Condición E, a 190 grados C.

La expresión "alta resistencia" como se usa en el presente documento se refiere a una o a más colecciones de propiedades mecánicas, por ejemplo propiedades relacionadas con la resistencia, por ejemplo, propiedades que se usan para caracterizar resina usada para fabricar tuberías, particularmente resina que se calificaría como resina PE-80 o resina PE-100 o preferentemente resina PE-100+. En al menos la realización preferida, las composiciones de polietileno de alta resistencia descritas en el presente documento califican como un material PE 100, usando cualquiera de los ensayos adoptados por la industria para calificar una resina de esta manera. Preferentemente, la composición de polietileno es una resina tal que, de acuerdo con ISO 1167:1996/Cor.1:1997(E) (Technical Corrigendum 1, publicado el 1 de marzo de 1997), titulado "Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids - Resistance to internal pressure - Test method," una tubería formada a partir de la composición que se somete a resistencia de tubería interna a temperaturas seleccionadas tiene un esfuerzo extrapolado de 10 MPa o superior cuando la curva de resistencia de tubería interna se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003(E).

La expresión "componente de polietileno de alto peso molecular" como se usa en el presente documento significa que el componente de polietileno en la composición bimodal tiene un peso molecular mayor que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma composición. Preferentemente, ese componente de polietileno tiene un pico identificable, por ejemplo, como se muestra en la figura 1. Cuando la composición incluye más de dos componentes, por ejemplo, una composición trimodal, entonces el componente de mayor peso molecular se define como el componente con el mayor peso molecular medio en peso. En ciertas realizaciones, un componente de alto peso molecular es un componente que forma una parte de la composición bimodal que tiene un peso molecular medio en peso (Mw) desde 300.000 a 800.000. En diferentes realizaciones específicas, el peso molecular medio del componente de polietileno de alto peso molecular puede variar de un límite inferior de 200.000 ó 250.000 ó 300.000 ó 350.000 ó 400.000 ó 450.000 ó 500.000 a un límite superior de 1.000.000 ó 900.000 u 800.000 ó 700.000 ó 600.000.

La expresión "componente de polietileno de bajo peso molecular" como se usa en el presente documento significa el componente de polietileno en la composición que tiene un peso molecular menor que el peso molecular de al menos uno de otro componente de polietileno en la misma composición. Preferentemente, ese componente de polietileno tiene un pico identificable, por ejemplo, como se muestra en la figura 1. Cuando la composición incluye más de dos componentes, por ejemplo, una composición trimodal, entonces el componente de bajo peso molecular se define como el componente con el peso molecular medio en peso más bajo. En ciertas realizaciones, un componente de bajo peso molecular es un componente que forma una parte de la composición bimodal que tiene un peso molecular medio en peso (Mw) de entre 5.000 a 30.000. En diferentes realizaciones específicas, el peso molecular medio del componente de polietileno de alto peso molecular puede variar de un límite inferior de 3.000 ó 5.000 u 8.000 ó 10.000 ó 12.000 ó 15.000 a un límite superior de 100.000 ó 50.000 ó 40.000 ó 30.000 ó 25.000.

La expresión "peso molecular medio en peso" es una expresión que se usa para describir un polietileno bimodal descrito en el presente documento, o para describir un componente de polietileno de alto peso molecular, y un componente polietileno de bajo peso molecular. En cualquier caso, la expresión "peso molecular medio", en un sentido amplio, se refiere a cualquier peso molecular medio en peso (Mw) según se mide o se calcula de acuerdo con cualquier procedimiento publicado, que incorpora procedimientos, equipo y requisitos en ASTM D 3536-91 (1991) y ASTM D 5296-92 (1992).

Los pesos moleculares "globales": medio numérico, medio en peso y medio-z son expresiones que se refieren a valores de peso molecular para la composición entera, opuesta a aquellos de cualquier componente individual. Los valores de pesos moleculares globales a los que se hace referencia en las reivindicaciones abarcan cualquier valor según se determina por cualquier procedimiento publicado, incluyendo aquellos mencionados en el párrafo anterior; sin embargo un procedimiento preferido es usar una curva SEC.

Los pesos moleculares: medio numérico, medio en peso y medio-z (particularmente el peso molecular medio en peso) de un componente de polietileno particular citado en las reivindicaciones, por ejemplo, el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular, también pueden determinarse por cualquier procedimiento publicado, incluyendo aquellos mencionados en los párrafos anteriores; sin embargo un procedimiento preferido es usar cualquier procedimiento de desenrollado publicado, por ejemplo, cualquier técnica publicada para elucidar información molecular de cada componente de polímero individual en un polímero bimodal. Una técnica particularmente preferida es una que usa un desenrollado Flory, incluyendo pero no limitado a procedimientos Flory publicados en la Patente de Estados Unidos N° 6.534.604. Cualquier programa que incorpora los principios contenidos en la siguiente referencia es útil: P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Nueva York 1953. Es útil cualquier programa de ordenador capaz de ajustar una distribución de pesos moleculares experimental con múltiples distribuciones estadísticas Flory o de logaritmo normal. La distribución de Flory se puede expresar de la siguiente forma:

$$Y = A_o \left(\frac{M}{M_n} \right)^2 e^{\left(-\frac{M}{M_n} \right)}$$

En esta ecuación, Y es la fracción en peso de polímero que corresponde a las especies moleculares M , M_n es el peso molecular medio numérico de la distribución, y A_0 es la fracción en peso del sitio que genera la distribución. La Y puede mostrar que siendo proporcional a la distribución de pesos moleculares diferencial (DPMD), que es el cambio en una concentración con el cambio en el peso molecular logarítmico. El cromatograma SEC representa la DPMD. Se prefiere cualquier programa de ordenador que minimice el cuadrado de la diferencia entre las distribuciones experimental y calculada mediante la variación de A_0 y el M_n para cada distribución Flory. Se prefiere particularmente cualquier programa que pueda manejar hasta 8 distribuciones Flory. Puede usarse un programa disponible en el mercado llamado Excel Solver, ofrecido por Frontline Systems, Inc. en www.solver.com para llevar a cabo la minimización. Usando este programa, las restricciones especiales se pueden colocar en las distribuciones Flory individuales que permiten que uno ajuste cromatogramas de mezclas y distribuciones bimodales experimentales.

Las distribuciones bimodales pueden ajustarse con dos grupos individuales de cuatro distribuciones Flory restringidas, para un total de ocho distribuciones. Un grupo restringido de cuatro se ajusta al componente de bajo peso molecular mientras que el otro grupo se ajusta al componente de alto peso molecular. Cada grupo restringido se caracteriza por una A_0 del componente de peso molecular más bajo en el grupo y las relaciones $A_0(n)/A_0(1)$ y $M_n(n)/M_n(1)$ para cada una de las otras tres distribuciones ($n=2,3,4$). Aunque el número total de grados de libertad es el mismo para el ajuste restringido como para ocho distribuciones Flory no restringidas, la presencia de la restricción es necesaria para determinar de manera más precisa la contribución al cromatograma total de los componentes de bajo peso molecular y alto peso molecular individuales en un polímero bimodal. Una vez que se completa el procedimiento de ajuste, el programa calculará entonces las estadísticas del peso molecular y los porcentajes en peso de los componentes de peso molecular alto y bajo individuales. La figura 1 muestra una curva desenrollada de cada componente individual.

El término "división" se define en el presente documento como el % en peso de un componente de alto peso molecular en una composición bimodal. Así, describe la cantidad relativa del componente de alto peso molecular frente al componente de bajo peso molecular en una composición de polietileno bimodal, incluyendo cualquiera de las composiciones de polímero descritas en el presente documento. El % en peso de cada componente puede representarse también mediante el área de cada curva de distribución de peso molecular que se observa después del desenrollado de la curva de distribución de pesos moleculares global.

El término "propagación" como se usa en el presente documento significa la relación entre el peso molecular medio en peso del componente de polietileno de alto peso molecular, en ocasiones referido como $M_{w,HMW}$, y el peso molecular medio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular, en ocasiones referido como $M_{w,LMW}$. La "propagación" puede, por lo tanto también expresarse como la relación entre $M_{w,HMW}:M_{w,LMW}$. El peso molecular medio en peso de cada componente puede obtenerse desenrollando la curva SEC global, es decir, una curva SEC de una composición entera.

Como se usa en el presente documento el término "IPD" significa índice de polidispersión, y significa lo mismo que "DPM" (distribución de pesos moleculares), dicho término se entiende como que tiene la definición más amplia que los expertos en la materia han dado a ese término según se refleja en una o más publicaciones impresas o en patentes concedidas. El IPD (DPM) es la relación del peso molecular medio en peso (M_w) al peso molecular medio numérico (M_n), es decir, M_w/M_n .

40 Realizaciones específicas

A continuación se describen diversas realizaciones específicas, algunas de las cuales, al menos se describen también en las reivindicaciones.

Como se ha señalado anteriormente, ciertas propiedades o características de las composiciones o polímeros o sistemas catalíticos se expresan en término de límites inferiores (por ejemplo X o mayor) o límites superiores (por ejemplo Y o menor). Se entiende que cualquiera de los límites inferiores se puede combinar con cualquiera de los límites superiores, para proporcionar una variedad de intervalos alternativos.

Para cualquier tubería producida a partir de cualquiera de las composiciones de polietileno bimodal de alta resistencia desveladas en la presente invención, cuando se somete a ensayos de resistencia hidrostática completa siguiendo ISO 1167, el esfuerzo extrapolado puede ser de 10,5 MPa o mayor cuando se extrapola a 50 ó 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003(E). Se proporcionan, ventajosamente, una variedad de valores de esfuerzos extrapolados alternativos. Por ejemplo, cuando se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003(E), el esfuerzo extrapolado puede ser de 10,1 MPa o mayor, o 10,2 MPa o mayor, o 10,3 MPa o mayor, o 10,4 MPa o mayor, o 10,5 MPa o mayor o 10,6 MPa o mayor, o 10,7 MPa o mayor, o 10,8 MPa o mayor, por ejemplo hasta 15,0 MPa o cualquier combinación de los límites superior o inferior anteriores.

En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier otro punto en el presente documento, el componente de polietileno de alto peso molecular puede tener un límite inferior de densidad de 0,920 g/ml o mayor, o 0,925 g/ml o mayor, o 0,930 g/ml o mayor, con un límite superior de densidad de 0,945 g/ml o menor o 0,940 g/ml o menor, o 0,935 g/ml o menor.

En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier punto del presente documento, el componente de polietileno de bajo peso molecular puede tener un límite inferior de densidad de 0,940 g/ml o mayor o de 0,945 g/ml o mayor, o de 0,950 g/ml o mayor, con un límite superior de densidad de 0,965 g/ml o menor o 0,960 g/ml o menor, o 0,955 g/ml o menor.

- 5 En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier otro punto en el presente documento, el peso molecular medio en peso (M_w) del componente de polietileno de bajo peso molecular puede ser por ejemplo de 5.000 a 30.000, o cualquier intervalo abarcando los límites inferior y superior desvelados en cualquier otro punto en el presente documento.

- 10 En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier otro punto del presente documento, el peso molecular medio en peso (M_w) del componente de polietileno de alto peso molecular puede ser, por ejemplo de 300.000 a 800.000, o cualquiera de los intervalos abarcando entre otros límite inferior y superior desvelados en cualquier otro punto en el presente documento.

- 15 En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier otro punto en el presente documento, el componente de polietileno de alto peso molecular incluye un monómero seleccionado a partir del grupo que consiste en buteno, hexeno y octeno y, donde el monómero está presente en la cantidad de un 1,0% en peso, preferentemente mayor de un 2,0% en peso, o más preferentemente, mayor de un 3,0% en peso del polietileno.

- 20 En cualquiera de las composiciones descritas anteriormente o en cualquier otro punto en el presente documento, el componente de polietileno de bajo peso molecular puede incluir, por ejemplo un polietileno que incluye un comonómero seleccionado a partir del grupo que consiste en buteno, hexeno y octeno, donde el comonómero está presente en la cantidad de un 3,0% en peso, preferentemente menor de un 2,0% en peso, o mayor preferentemente, menos de un 1,0% en peso del polietileno.

- 25 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el % en peso del componente de polietileno de alto peso molecular, dividido, puede ocupar un 50% en peso o mayor de la composición. En realizaciones alternativas, el componente de polietileno de alto peso molecular puede ocupar un 55% en peso o mayor, o un 60% en peso o mayor, de la composición. Por el contrario en cualquiera de aquellas composiciones mencionadas anteriormente de alta resistencia, el componente de polietileno de alto peso molecular puede ocupar un 80% en peso de la composición o menor o un 70% o menor, o un 60% o menor, o un 50% o menor o cualquier combinación de los límites interiores inferior y superior.

- 30 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, la propagación, como se ha definido previamente, la relación de $M_{W_{HMW}}: M_{wLMW}$, puede ser de 30 o mayor, o de 32 o mayor, o de 35 o mayor o de 37 o mayor, o de 40 o mayor, o 45 o mayor.

- 35 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el FI (I_{21}) de la composición puede variar de 5 a 12 g/10 min. En realizaciones alternativas el FI puede expresarse como que tiene uno cualquiera de un número de intervalos por ejemplo, con un límite inferior de 3 g/10 min o menor, o 7 g/10 min o menor, o 9 g/10 min o menor, o 10 g/10 min o menor, o por debajo de 20 g/10 min o menor, o 25 g/10 min o menor, o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

- 40 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el MFR (I_{21}/I_2) puede variar de 100 a 250. En realizaciones alternativas, el MFR puede expresarse como que tiene uno cualquiera de un número de intervalos, por ejemplo con un límite inferior de 50 (o mayor), ó 60, ó 70, u 80, ó 90, ó 100, ó 110, ó 120, ó 130, ó 140, ó 150; junto con un límite superior de 150, ó 180, ó 200, ó 220, ó 250, ó 270, ó 300, ó 320, ó 350, o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

- 45 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el IPD de la composición global puede ser de 25 o mayor. En realizaciones alternativas, el IPD puede expresarse, como que tiene uno cualquiera de número de intervalos, por ejemplo intervalos con un límite inferior de 10 o mayor, o 15 o mayor, o 20 o mayor, o 25 o mayor, o 30 o mayor, o 35 o mayor; junto con un límite superior de 50 o menor, o 45 o menor, o 40 o menor, o 35 o menor, o 30 o menor, o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

- 50 En una o más composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el IPD del componente del peso molecular puede ser mayor de 3,5. En realizaciones alternativas, el IPD del componente de alto peso molecular puede expresarse como que tiene uno cualquiera de un número de intervalos, por ejemplo con un límite inferior de 2,5 o mayor, o 3,0 mayor, o 3,5 o mayor, o 3,5 o mayor, o 4,0 o mayor, o 4,5 o mayor, o 6,0 o mayor, o 8,0 o mayor, o 10,0 o mayor; junto con un límite superior de 40,0 o menor o 35,0 o menor, o 30,0 o menor, o 25,0 o menor, o 20,0 o menor, o 15,0 o menor, o 10,0 o menor, u 8,0 o menor, o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

- 55 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el IPD del componente de bajo peso molecular puede ser de 2,5 o mayor. En realizaciones alternativas, el IPD del componente de alto peso molecular se puede expresar como que tiene uno cualquiera de un número de intervalos, por ejemplo

con un límite inferior de 2,0 o mayor, o 2,5 o mayor, o 3,0 o mayor, o 3,5 o mayor, o 4,0 o mayor, o 4,5 o mayor, o 5,0 o mayor; 20,0 o menor, o 15,0 o menor, o 10,0 o menor, u 8,0 o menor, o 6,0 o menor, o 5,0 o menor, o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

5 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el peso molecular medio de la composición global puede ser de 200.000 o mayor. En realizaciones alternativas, el peso molecular medio de la composición global puede expresarse como que tiene uno cualquiera de un número de intervalos, por ejemplo con un límite inferior de 50.000 o mayor, o 100.000 o mayor, o 150.000 o mayor, o 200.000 o mayor, o 250.000 o mayor, o 300.000 o mayor, o 350.000 o mayor, o 400.000 o mayor, o 450.000 o mayor; junto con un límite superior de 1.000.000 o menor, o 900.000 o menor, u 850.000 o menor, u 800.000 o menor, o 750.000 o menor, o 700.000 o menor, o 650.000 o menor, o 600.000 o menor, o 550.000 o menor, o 500.000 o menor, o 450.000 o menor, o 400.000 o menor o cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

15 En una de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, el peso molecular medio (Mw) del componente de bajo peso molecular es preferentemente de 5.000 o mayor; u 8.000 o mayor; o 10.000 o mayor; y preferentemente 20.000 o menor; o 15.000 o menor; o 12.000 o menor, o intervalos representados por cualquier combinación de los límites anteriores superior e inferior.

En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular pueden formarse en un solo reactor. Los ejemplos de tales reactores se desvelan en cualquier otro punto en el presente documento en mayor detalle.

20 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, en las que los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en reactores separados, o en las que la composición es una mezcla física de compuestos de polietileno de alto y bajo peso molecular que se forman en reactores separados y después se mezclan juntos después de la formación

25 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular pueden formarse en una polimerización en fase gaseosa. Los detalles de polimerizaciones en fase gaseosa útiles se describen en cualquier otro punto en el presente documento.

Una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento puede fabricarse a partir de la polimerización conducida en presencia de un sistema de catalizadores múltiple que incluye un catalizador con base de metaloceno.

30 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, los componentes de polietileno de bajo y alto peso molecular pueden formarse a partir de la polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema de catalizadores múltiples que incluye bis(2-(trimetilfenilamido)etil)amina dibencil. zirconio

En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular pueden formarse a partir de polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema de catalizadores múltiples que incluye bis(2-(pentametil-fenilamido)etil)amina dibencil zirconio.

35 En una o más de las composiciones de alta resistencia desveladas en el presente documento, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular pueden formarse a partir de la polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema de catalizadores múltiples que incluye pentametilciclopentadienil, dicloruro de n-propilciclopentadienil zirconio.

Polietilenos bimodales

40 Como se señaló anteriormente, la composición de polietileno bimodal de alta resistencia preferentemente tiene una densidad de 0,940 g/cm³ o mayor, e incluye (y en ciertas realizaciones consiste o consiste esencialmente en) un componente de polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular medio en peso ($M_{w_{HMW}}$) y un componente de polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio en peso ($M_{w_{LMW}}$), menor, donde: la división es mayor de un 0% y la propagación es de 30 o mayor; y la composición califica como un material PE 100 tal que, de acuerdo con ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición que se somete a resistencia de tubería interna tiene un esfuerzo extrapolado de 10 MPa o mayor cuando la curva de resistencia a tubería interna se extrapola a 50 ó 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003(E). Como se señala en la discusión de realizaciones específicas; de manera similar, el esfuerzo extrapolado puede ser mayor y es preferentemente de 10,5 MPa mayor, e incluso mayor de 10,7 MPa. La propagación puede también ser mayor de 30 como se ha descrito anteriormente.

En al menos una realización particular, una composición incluye un polietileno bimodal preparado usando cualquiera de los sistemas de catalizador descritos anteriormente pero no limitado a aquellos ilustrados en el presente documento.

55 Como se señaló anteriormente, las composiciones de polietileno bimodal preferentemente tienen un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Preferentemente, el componente de alto peso

molecular tiene una densidad menor que la densidad del componente de bajo peso molecular. También, el componente de alto peso molecular preferentemente tiene un mayor contenido de comonomero que el contenido de comonomero del componente de bajo peso molecular. El contenido del comonomero se puede expresar como el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono para el componente de bajo peso molecular está entre 0 y 2, preferentemente 1 o menor. En ciertas realizaciones, el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono para el componente de alto peso molecular está entre 2 y 5, preferentemente más de 2 o mayor, preferentemente, mayor de 3.

Procedimientos de polimerización

El procedimiento de polimerización que se usa para formar cualquiera de los polímeros descritos en el presente documento, por ejemplo cualquiera de los componentes de polietileno usados para hacer las mezclas, puede llevarse a cabo usando cualquier procedimiento adecuado por ejemplo, alta presión, solución, suspensión y fase gaseosa. Ciertos polietilenos pueden fabricarse usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, utilizando un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor y medios para operar en el reactor son bien conocidos y se describen completamente en, por ejemplo las patentes de Estados Unidos 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; documento EP-A- 0 802 202 y la Patente de Bélgica Nº 839.380. Estas patentes desvelan el procedimiento de polimerización en fase gaseosa en el que el medio de polimerización se agita mecánicamente o se fluidiza por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

Un procedimiento de polimerización puede efectuarse como un procedimiento en fase gaseosa continua tal como un procedimiento de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido puede comprender una zona de reacción y una zona de llamada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede comprender un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y diluyente para retirar calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que incrementan la capacidad de retirada del calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite en la zona de reacción. Puede determinarse fácilmente una velocidad de flujo de gas adecuada mediante un experimento simple. La compensación del monómero gaseoso a la corriente de gas circulante es una relación igual a la relación a la que el producto de polímero en partículas y monómero asociado con el mismo, se retiran del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantenerla en una composición gaseosa esencialmente estable dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se hace pasar a la zona de reducción de velocidad en la que se retiran las partículas atrapadas. Las partículas atrapadas más finas y el polvo pueden retirarse en un ciclón y/o filtros finos. El gas se hace pasar a través de un intercambiador de calor donde el calor de polimerización se retira, se comprime en un compresor y después se devuelve a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluido en el presente documento preferentemente varía en el intervalo entre 30 °C o 40 °C o 50 °C a 90 °C o 100 °C o 110 °C o 120 °C o 150 °C. En general, la temperatura del reactor opera a la temperatura más alta que es factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterizado del producto de polímero dentro del reactor. Independientemente del procedimiento que se usa para fabricar las poliolefinas de la invención, la temperatura de polimerización, o la temperatura de reacción deberán estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterizado" del polímero que se forma. Por lo tanto, el límite de temperatura superior en una realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

También puede usarse un procedimiento de polimerización en suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas y aún mayores y temperaturas en el intervalo de 0 °C a 120 °C, y más particularmente entre 30 °C y 100 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido, en partículas, en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden junto con el catalizador, etileno y comonomeros y frecuentemente hidrógeno. La suspensión, incluyendo el diluyente, se retiran intermitentemente o continuamente del reactor en el que se separan los componentes volátiles del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización típicamente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, en una realización un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el procedimiento se debe operar sobre las temperaturas y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano, isopentano o isobutano.

También es útil la polimerización en forma de partículas, un procedimiento en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa hacia la solución. Otros procedimientos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de ciclo y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o en combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de ciclo cerrado o de tanque agitado continuos. También, se describen otros ejemplos de procedimientos en suspensión en la patente de Estados Unidos 4.613.484 y 2 Metallocene-Based Polyolefins 322-332 (2000):

Estos procedimientos pueden usarse para la producción de homopolímeros de olefinas, particularmente etileno, y al menos copolímeros, terpolímeros de olefinas, particularmente etileno, y al menos una o más de otras olefinas.

Preferentemente las olefinas son α -olefinas. Las olefinas, en una realización, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono; y en otra realización, etileno y un comonomero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonomero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en aún otra realización; y etileno y un comonomero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en todavía otra realización. Los polietilenos son particularmente preferidos. Tales polietilenos son preferentemente homopolímeros de etileno o interpolímeros de etileno y por lo menos una α -olefina en la que el contenido de etileno es por lo menos aproximadamente de un 50% en peso de los monómeros totales involucrados. Los ejemplos de olefinas que se pueden utilizar en el presente documento son: etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También se pueden utilizar en el presente documento polienos tales como: 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-vinilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede ocurrir la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga.

En la producción de polietileno o polipropileno, pueden estar presentes comonomeros en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonomero puede estar presente en cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que lograrán el porcentaje en peso deseado de incorporación del comonomero dentro de la resina final. En una realización de producción de polietileno, el comonomero con etileno está presente en una relación molar en un intervalo de 0,0001 a 50 (comonomero: etileno) y en otra realización de 0,0001 a 5, y en aún otra realización de 0,0005 a 1,0, y en todavía otra realización de 0,001 a 0,5. Expresado en términos absolutos, de fabricación de polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede variar hasta 1000 atmósferas de presión en una realización, y hasta 500 atmósferas de presión en otra realización, y hasta 200 atmósferas de presión en aún otra realización, y hasta 100 atmósferas en todavía otra realización, y hasta 50 atmósferas en aún otra realización.

El gas hidrógeno se usa frecuentemente en polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en Polypropylene Handbook 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando ciertos sistemas de catalizador, incrementando las concentraciones (presiones parciales de hidrógeno) puede incrementarse la velocidad de flujo fundido (MFR) (también referida en el presente documento como índice de fusión (MI)) de la poliolefina generada. La MFR o MI pueden estar influenciadas por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación molar relativa al monómero polimerizable total, por ejemplo etileno, una mezcla de etileno y hexano o propeno. La cantidad de hidrógeno que se usa en el procedimiento de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para lograr la MFR o el MI deseados de la resina de poliolefina final. En una realización, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) está en un intervalo mayor de 0,0001 en una realización, y en otra realización mayor de 0,0005, y de superior a 0,001 en aún otra realización, y en todavía otra realización, menor de 10, y menor de 5 en aún otra realización, y menor de 3 en todavía otra realización, y menor de 0,10 en aún otra realización, en la que el intervalo deseable puede comprender cualquier combinación o cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descritas en el presente documento. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 50000 ppm y hasta 4000 ppm en otra realización, y hasta 3000 ppm en aún otra realización, y entre 50 y 5000 ppm en todavía otra realización, y entre 500 y 2000 ppm en otra realización.

Además, es común usar un reactor en etapas empleando dos o más reactores en serie, en el que el reactor puede producir, por ejemplo un componente de alto peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular. En una realización de la invención la poliolefina se produce usando un reactor en fase gaseosa en etapas. En una realización de la invención, la poliolefina se fabrica usando un reactor de fase gaseosa en etapas. Tales sistemas de polimerización comerciales se describen en por ejemplo: 2 Metallocene-Based Polyolefins 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); las patentes de Estados Unidos 5.665.818, 5.677.375; 6.472.484; patente EP 0 517 868 y documento EP-A-0 794 200.

La presión o presiones de rector en un procedimiento de fase gaseoso (ya sea sólo de una etapa, o de dos o más etapas) puede variar de 100 psig (690 kPa) a 500 psig (3448 kPa), y en otra realización en el intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa), y en el intervalo de 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa) en otra realización.

El reactor en fase gaseosa que emplea el sistema de catalizadores descrito en el presente documento es capaz de producir de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a 200.000 lbs/h (90,900 kg/h) y más de 1000 lbs/h (455 kg/h) en otra realización y más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h) en aún otra realización, y más de 25.000 lbs/h (11,300 kg/h) en aún otra realización y más de 35.000 lbs/h (15,900 kg/h) en aún otra realización y más de 50.000 lbs/h (22,700 kg/h) en aún otra realización y de 65.000 lbs/h (29,000 kg/h) a 100.000 lbs/h (45,500 kg/h) en aún otra realización.

Un procedimiento en suspensión o de fase gaseosa puede operar en presencia de un sistema de catalizadores del tipo metalloceno de ligando voluminoso y en ausencia de, o esencialmente libre de, cualquier despojo tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil aluminio, dibutil cinc y similares. Por "esencialmente libre" se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o a cualquiera de los componentes del reactor, y si están presentes, están presentes en menos de 1 ppm en el reactor.

Uno o todos los catalizadores pueden combinarse con hasta 10% en peso del compuesto metal ácido graso, tal como, por ejemplo, un estereato de aluminio, con base en el peso del sistema de catalizador (o sus componentes) tal como se desvela en las patentes de Estados Unidos 6.300.436 y 5.283.278. Otros metales adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y de los Grupos 5 a 13. En una realización alternativa, una solución del compuesto de metal ácido graso se alimenta dentro del reactor. En aún otra realización, el compuesto de metal ácido graso se mezcla con el catalizador y se alimenta dentro del reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden alimentarse dentro del reactor en una solución o lechada con o sin el sistema de catalizador o sus componentes.

Los catalizadores soportados pueden combinarse con los activadores y se combinan, por volteo u otros medios adecuados con hasta un 2,5% en peso (por peso de la composición catalizadora) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de la misma es Kemamine AS-990 (ICI Specialties, Bloomington Delaware).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos analizar algunas propiedades y otras características de las composiciones de polietileno bimodal que tienen, entre otras características, una "propagación amplia", y también sorprendentemente propiedades de realización de esfuerzo alto cuando se someten a resistencia interna, cumpliendo y aún sobrepasando los requisitos de PE-100.

Ejemplo 1

Se fabricó un producto de resina de polietileno bimodal, referida de aquí en adelante en el presente documento como "Producto Bimodal", usando una polimerización en fase gaseosa en un sistema de un solo reactor con un sistema de catalizador secado por rocío que incluyó bis (2-(trimetilfenilamido) etil) amina dibencil zirconio junto con pentametilciclopentadienil, dicloruro de n-propilciclopentadienil zirconio, en una relación molar de 2,3:1. También alimentando el reactor se introdujo MMAO, un metilalumoxano modificado. Se utilizó un "modo seco" que significa que el material se introdujo en forma de polvo seco (gránulos). Las muestras del Producto Bimodal resultantes tuvieron un FI de entre 5-7; una densidad que varía de 0,946 a 0,947; y una MFR de aproximadamente 200. Las condiciones de reactor representativas para el producto fueron: presión parcial de C₂ = 220 psi; Temperatura = 85 °C; H₂/C₂ = 0,0035; C₆/C₂ = 0,005; Peso de lecho = 52,16 Kg.; Densidad de volumen fluidizado = 0,2-0,3 g/cm³; SGV = 0,6 a 0,65 m/s; Punto de rocío = 55 a 60 °C; IC5 = 10 a 12%.

Propiedades de la resina

Se prepararon muestras granulares mezcladas de resina de Producto Bimodal, en línea de composición Prodex equipada con un solo tornillo de 6,35 centímetros con dos cabezas de mezclador Maddock, usando aditivos de composición, es decir, 2.000 ppm de B-225 (Irganox 1010 e Irgafos 168 en una relación 1:1) y 1.000 ppm de CaSt. Se midieron las muestras granulares resultantes para propiedades de flujo, densidad y Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC), como se desvela a continuación.

La Tabla 1 presenta las propiedades de flujo de dos muestras de Producto Bimodal. La muestra 1 era un producto bimodal compuesto con negro carbón, un producto bimodal de grado natural (NG) producido a partir de un sistema de catalizador seco (identificado anteriormente). La Muestra 2 era un producto bimodal que incluyó compuestos negros pero de otra manera era idéntica a la Muestra 1. Los compuestos negros eran lotes maestros que contenían negro de humo. Señalar que la adición de compuestos negros tuvo poco impacto en las propiedades de flujo globales, pero la densidad se incrementó aproximadamente de 0,01 g/cm³ y resultó una densidad de aproximadamente 0,9592 g/cm³.

Tabla 1.

Número de muestra	FI (I ₂₁)	MI (I ₂)	MFR (I ₂₁ /I ₂)	Densidad (g/cm ³)
1	7,94	0,04	200	0,9494
1 con negro humo	7,95	0,04	199	0,9592

Características moleculares

La figura1 muestra una curva de distribución de pesos moleculares (MWD) obtenida del Producto Bimodal (muestra 1) usando la técnica SEC descrita en el presente documento (procedimiento GPC), que revela dos picos, uno de los cuales corresponde a un componente de relativamente bajo peso molecular, correspondiendo el otro a un componente de alto peso molecular. La Tabla 2 siguiente muestra los datos moleculares a partir de SEC y sus resultados de desenrollado para la muestra 1. El Mw (del Producto Bimodal, muestra 1) fue de aproximadamente

316.000 y el Mn global fue de aproximadamente 8.800. La polidispersión (IPD) global fue de 35,8. El componente HMW (con Mw_{HMW}) fue un 53% en peso y el IPD del componente HMW fue de 4,9. La "propagación", es decir la relación de Mw_{HMW} a Mw_{LMW} fue de 50.

Tabla 2.

Muestra:	1
Mn Exp.:	8.809
Mw Exp.:	315.675
Mw/Mn Exp.:	35,84
Mn LMW:	4.023
Mw LMW:	11.727
Mw/Mn LMW:	2,92
% en peso LMW:	47,09%
Mn HMW:	119.484
Mw HMW:	586.787
Mw/Mn HMW:	4,91
% en peso HMW:	52,91%
MW_{HMW} / MW_{LMW}	50,04

5 Realización PENT

Se prepararon los especímenes de ensayo de dimensiones específicas para el ensayo de muesca Pennsylvania (PENT) y el ensayo de impacto Charpy, para la muestra 1. El PENT es un ensayo de selección a escala de laboratorio con pequeños especímenes para predecir la resistencia de crecimiento lento de grietas de tuberías o ensayo de resistencia hidrostática de largo plazo por ISO 1167. Este ensayo de laboratorio lo desarrolló originalmente el profesor Brown en la Universidad de Pensilvania y se adoptó como estándar ASTM (F 1473-94). El criterio de material PE-100 es pasar 150 horas a 3,0 MPa a 80 °C en PENT. Se moldearon las muestras del Producto Bimodal, en forma de resinas en plantillas, por compresión para hacer placas para PENT de acuerdo con el estándar ASTM. A partir de las placas se molieron tres especímenes rectangulares, se cortaron y se colocaron sobre las estaciones de prueba PENT.

Dos de tres especímenes fabricados a partir de la misma muestra 1 de Producto Bimodal duraron 1,638 horas y 1,964 horas. El tercer espécimen de la muestra 1 de Producto Bimodal llevado a cabo usando una estación PENT diferente, y también un operador diferente duró 5,700 horas.

Ensayo de extrusión de tubería

Las tuberías se extruyeron después para un ensayo hidrostático de largo plazo en un laboratorio de ensayos externos. Se premezcló una resina granulada compuesta con un lote maestro negro (DFNF-0092) a un nivel de un 6,5% antes de que se añadiera al tanque de alimentación del extrusor de tubería. El perfil de tubería fundido que salía de un dado anular se redujo de la abertura de espacio del dado dentro del interior de una funda de calibrado mediante un tirador localizado más adelante corriente abajo. Mientras la tubería se movió a través de la funda de calibrado, un vacío empujó al perfil fundido hacia el interior de la funda. El agua de enfriamiento entró en el compartimento, enfriando la tubería y manteniendo las dimensiones establecidas. Se produjo la tubería SDR 11 de 32 mm nominales de alta calidad de superficie suave.

Ensayos de resistencia hidrostática de corto plazo en tuberías

Los ensayos de presión interna estandarizados para tuberías de plástico se publican en ISO 1167 titulada "Thermoplastic pipes for the conveyance of fluids - Resistance to internal pressure - Test method." El ensayo específica un procedimiento para determinación de la resistencia a una presión interna constante a temperatura constante. El ensayo requiere que las muestras se mantengan en un ambiente a una temperatura específica que puede ser agua (ensayo de "agua en agua"), otro líquido ("agua en un líquido"), o aire (ensayo de "agua en aire").

Antes de que se llevara a cabo un ensayo hidrostático completo, con todo el número requerido de especímenes de

5 tuberías a tres temperaturas diferentes y bajo presiones bien distribuidas, se llevó a cabo un “ensayo de revisión de punto preliminares”, como se describe en ISO 4437 siguiendo ISO 1167. Este ensayo es un ensayo de presión hidrostática de ensayo de corto plazo que se lleva a cabo en tres condiciones hidrostáticas específicas. La ISO 4437 específica tres criterios específicos para resinas PE-80 y PE-100. Los ensayos se llevaron a cabo en tuberías SDR 11 de 32 mm (3 mm de grosor) como ensayo de “agua en agua”, En términos de longitud de tubería el estándar requiere por lo menos tres veces el diámetro exterior. En nuestro caso la longitud de la tubería fue de 350 mm.

10 Especímenes de tuberías fabricados a partir del Producto Bimodal (muestra 1, que incluye negro de carbón, llamada posteriormente, muestra 1bk en el presente documento) se sometieron a las tres condiciones requeridas para PE-100. La Tabla 3 revela los resultados de los ensayos para ensayos de resistencia hidrostática de corto plazo según se describe en ISO 4437 siguiendo ISO 1167 para especímenes de tuberías fabricados a partir de la muestra 1 bk.

Tabla 3.

Número de espécimen ensayo	Temperatura °C	Presión hidrostática (MPa)	Tiempo de fallo (Hora)	Requerimientos en el tiempo de fallo	Parámetros de ensayo para resinas de tubería PE-100
1	20	12,46	221	≥100	@20 °C y 12,4 MPa
2	20	12,40	222	≥100	@20 °C y 12,4 MPa
3	80	5,53	204	≥165	@80 °C y 5,5 MPa
4	80	5,03	>12,192	> 1.000	@80 °C y 5,0 MPa
5	80	5,03	10.637	>1.000	@80 °C y 5,0 MPa
6	80	5,51	227	≥165	@80 °C y 5,5 MPa
7	80	5,50	643	≥165	@80 °C y 5,5 MPa

Debería señalarse, para todos los casos que la muestra 1 bk excedió mucho los criterios de tiempo de fallo para PE-100 que se especifica en ISO 4437. La prueba de resistencia hidrostática completa siguiendo ISO 1167:1996.

15 Después del ensayo de resistencia hidrostática de corto plazo, se llevó a cabo un ensayo de presión hidrostática completa siguiendo ISO 1167. Se usó agua desionizada en el interior y en el exterior de los especímenes de tubería. La precisión de la temperatura y la presión se mantuvieron en ± 1 °C y +2/-1%, respectivamente. Las medidas del grosor de la pared fueron precisas, dentro de ±0,1 mm y los diámetros dentro de 0,1 mm. Los resultados obtenidos a partir del ensayo de presión de tuberías negras a partir de la muestra 1 bk se dan en la Tabla 4. Se sometieron un total de 128 especímenes de tubería a diferentes presiones y a tres temperaturas diferentes.

20 Los resultados se siguieron mediante evaluación del procedimiento de extrapolación estándar (SEM) de acuerdo con ISO 9080:2003(E). El análisis de regresión lineal múltiple se llevó a cabo usando los datos de ruptura de arrastre usando un programa de ordenador entregado por Becetel, SEM V 1.15.

25 El análisis seleccionado produjo los siguientes valores de resistencia correspondientes a 50 años a 20 °C y el límite de tiempo de extrapolación a 20 (100 años), 60, y 80 °C. De acuerdo con ISO 12162:1995(E) la muestra 1 bk se clasificó como PE 100 ya que su valor LPL de 10.807 a 20 °C y 50 años excedió un esfuerzo requerido mínimo (MRS) de 10 MPa. Además, los resultados de extrapolación validaron la muestra 1 bk como MRS 10 para 100 años de servicio. Su valor LPL a 20 °C y 100 años fue de 10.703, lo cual excede 10 MPa. La Tabla 4 resume los valores de resistencia extrapolados al tiempo y temperaturas seleccionadas para un ensayo de resistencia hidrostática completa con especímenes de tubería hechos a partir de 1 bk.

30

Tabla 4.

Temperatura	Tiempo	Valores de resistencia extrapolados	
		LPL MPa	LTHS MPa
°C	Años		
20	50,0	10.807	11,0
20	100,0	10.703	10.897
60	6,0	6.631	6.780
0	1,0	5.044	5.169

Ejemplo 2

Se produjo otro producto de resina de polietileno bimodal (Muestra 2) usando una polimerización en fase gaseosa en un sistema de un solo reactor con un sistema de catalizador que incluyó, en esta ocasión, (bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina dibencil zirconio junto con pentametilciclopentadienil, dicloruro de n-propilciclopentadienil zirconio en una relación molar de 5,0. En esta ocasión, el sistema de catalizador se formuló en forma de suspensión. Se pretrató una sílice ahumada con MAO (metalumoxano) para formar un cocatalizador MAO soportado. Los metalocenos (bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina dibencil zirconio) y { dicloruro (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio} se inmovilizaron en el MAO soportado. Esto se consiguió por un procedimiento de "secado por rocío", donde el HN5 y el metaloceno se mezclaron en un solvente de hidrocarburos (hexano o tolueno) con el MAO soportado, después se forzó la mezcla de suspensión líquida a través de una boquilla para formar un vapor que ocasiona que el solvente se evapore dejando la composición de catalizador soportado seca.

La composición de catalizador secada por rocío se suspendió en una mezcla de aceite mineral y hexano para inyectarla dentro del lecho fluidizado del reactor. La composición de catalizador era de aproximadamente un 28% en peso; un 62% en peso de aceite mineral; un 10% en peso de hexano. El material se inyectó a través de una boquilla que se extendía dentro del receptor de aproximadamente de 0,61-191,92 centímetros usando presión de nitrógeno con algo de isopentano. Las condiciones de reactor típicas fueron: temperatura de 85 °C a 100 °C, comonomero de hexano de aproximadamente 0,007 (C₆:C₂); 0,0035 de nivel de H₂:C₂.

La resina granular producida de esta manera estaba compuesta como se describió en el ejemplo 1. Las propiedades de la resina, datos moleculares de SEC y su desenrollado, y los resultados de la prueba PENT se muestran en la Tabla 5.

El FI fue 7,7 y la MFR fue 237. Señalar, que la propagación de este producto bimodal fue tan alta como 95, una de las cantidades más altas entre muchos productos. En el ensayo PENT, el espécimen duró 2.607 horas a 3,0 MPa a 80 °C antes de ser retirado de la estación de ensayo. Los especímenes de tubería negras SDR 11 de 32 mm nominales, se produjeron con la muestra 2 siguiendo el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1 y se sometieron a un ensayo de resistencia hidrostática de corto plazo como se describe en ISO 4437 siguiente ISO 1167. Se aprobaron los criterios de PE-100 descritos en la Tabla 3.

Tabla 5.

Número de Muestra	de 2
FI, I ₂₁	7,71
MI, I ₂	0,033
MFR, I ₂₁ /I ₂	237,6
Densidad	0,9491
Mn Exp.:	4,484
Mw Exp.:	394,965
Mw/Mn Exp.:	88,08

(continuación)

Número de Muestra	de 2
Mn LMW:	2,246
Mw LMW:	7,878
Mw/Mn LMW:	3,51
% en peso de LMW:	47,43%
Mn HMW:	130.767
Mw HMW:	747.536
Mw/Mn HMW:	5,72
% en peso de HMW:	52,57%
MW_{HMW}/MW_{LMW}	94,89
PENT (horas)	>2,607

Ejemplos 3-10

5 Los productos de HDPE bimodal adicionales (Muestras 3-10) se produjeron con el mismo catalizador que se usó en el Ejemplo 2 o ,ya sea la misma o diferentes, relaciones molares y a las mismas o ligeramente diferentes condiciones de reactor como se muestra en la Tabla 6. El FI de todos los productos descendió entre 6,0 y 11 con su MFR tan bajo como 80 y tan alto como 220. La división, es decir el % en peso del peso molecular alto en la composición, fue mayor del 50% para todos los productos. Notablemente, sobre todo, la propagación de todos los productos fue mayor de 30, o mayor de 40. Todos los especímenes fabricados a partir del mismo exhibieron excelentes resultados en la prueba o ensayo PENT. Algunos de ellos duraron más de 2.000 horas, o más de 3.000 horas, o más de 4.000 horas, o aún 5.000 horas antes de ser retirado de las estaciones. La Tabla 6 muestra datos en las propiedades y peso molecular de resina para todos los HDPE bimodales producidos.

15 Los especímenes de tubería negra (SDR 11 de 32 mm nominales) fabricados a partir de la muestra 3 (9,0FI, 0,9494D, división: 51,4%, propagación: 60,4, horas PENT: >2,064) también se sometieron al ensayo de resistencia hidrostática de corto plazo según se describe en ISO 4437 siguiendo ISO 1167, cuyo resultado satisficieron todos los requerimientos para PE-100.

Tabla 6.

Número de muestra	3	4	5	6	7	8	9	10
FI, I_{21}	8,95	8,47	10,1	8,67	7,25	6,18	9,46	9
MI, I_2	0,052	0,039	0,059	0,062	0,058	0,06	0,105	0,065
MFR, I_{21}/I_2	172,8	218	169	139,6	124,9	103	83,3	139,6
Densidad	0,9494	0,9489	0,9498	0,9506	0,9503	0,9459	0,9475	0,9506
Mn Exp.:	7.460	7.304	8.899	7.507	8.175	4.690	4.623	5.714
Mw Exp.:	296.565	333.556	257.808	317.402	315.950	277.321	245.940	276.543
Mw/Mn Exp.:	39,76	45,67	28,97	42,28	38,65	59,13	53,20	48,40
Mn LMW:	3.404	3.405	3.810	3.282	3.593	2.006	2.030	2.646
Mw LMW:	9.350	10.782	10.626	9.177	9.713	7.924	6.008	7.763
Mw/Mn LMW:	2,75	3,17	2,79	2,80	2,70	3,95	2,96	2,93

ES 2 374 634 T3

(continuación)

Número de muestra	3	4	5	6	7	8	9	10
% en peso LMW:	48,57	46,58	45,49	46,89	46,84	44,36	43,01	47,13
Mn HMW:	125.381	128.750	136.573	131.406	136.575	113.357	99.467	122.181
Mw HMW:	564.816	616.116	465.209	589.548	587.216	490.171	424.268	519.067
Mw/Mn HMW:	4,50	4,79	3,41	4,49	4,30	4,36	4,27	4,25
% en peso de HMW:	51,43	53,42	54,51	53,11	53,16	55,64	56,99	52,87
Mw _{HMW} /Mw _{LMW}	60,41	57,14	43,78	64,24	60,46	61,86	70,62	66,86
PENT (horas)	>2.064	>3.448	>3.816	>4.526	>4.526	>5.033	>4.342	2.735

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno bimodal de alta resistencia que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ ASTM-D-1505 o mayor y un (IPD) una polidispersión global de 35 a 50, comprendiendo la composición un compuesto de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular en el que:
- 5 la relación de peso molecular medio en peso del componente de alto peso molecular y peso molecular medio en peso del componente de bajo peso molecular ($M_{wHMW}:M_{wLMW}$) es de 30 o mayor; y la composición califica como un material PE-100 tal que, de acuerdo con ISO 1167, una tubería que se forma a partir de la composición que se somete a resistencia de tubería interna tiene un esfuerzo extrapolado de 10 MPa o mayor cuando la curva de resistencia de tubería interna se extrapola a 50 ó 100 años de acuerdo
- 10 co ISO 9080:2003(E).
2. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto de polietileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,945 o menor.
3. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto de polietileno de bajo peso molecular tiene una densidad de 0,940 o mayor.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1 en la que el peso molecular medio (M_w) ASTM D 3536-91; 5296-92 del compuesto de polietileno de bajo peso molecular está entre 5.000 a 30.000.
5. La composición de la reivindicación 1 en la que el peso molecular medio (M_w) del compuesto de polietileno de alto peso molecular está entre 300.000 y 900.000.
- 20 6. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto de polietileno de alto peso molecular incluye un polietileno que incluye un comonomero seleccionado entre el grupo que consiste en buteno, hexano y octeno, en el que el comonomero está presente en la cantidad mayor de 1,0% en peso de polietileno.
7. La composición de la reivindicación 1 en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular incluye un polietileno que incluye un comonomero que se selecciona entre el grupo que consiste en buteno, hexano y octeno en el que el comonomero está presente en la cantidad menor de 3,0% en peso de polietileno.
- 25 8. La composición de la reivindicación 1 en la que el esfuerzo extrapolado es de 10,5 MPa o mayor cuando se extrapola de 50 ó 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003(E).
9. La composición de la reivindicación 1 en el que el FI (I_{21}) ASTM 1238, Condición E, a 190 grados C de la composición está entre 5 y 12 g/10min.
- 30 10. La composición de la reivindicación 1 que tiene un MFR (I_{21}/I_2) ASTM 1238, Condición E, a 190 grados C de entre 80 y 250.
11. La composición de la reivindicación 1 en la que los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en un único reactor.
12. La composición de la reivindicación 1 en la que los compuestos de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en reactores separados.
- 35 13. La composición de la reivindicación 1 en la que la composición es una mezcla de compuestos de polietileno de alto y bajo peso molecular que se forman en reactores separados y que se juntan después de la formación.
14. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman a partir de polimerización conducida en presencia de un sistema catalítico múltiple que incluye pentametilciclopentadienil, dicloruro de n-propilciclopentadienil zirconio.
- 40

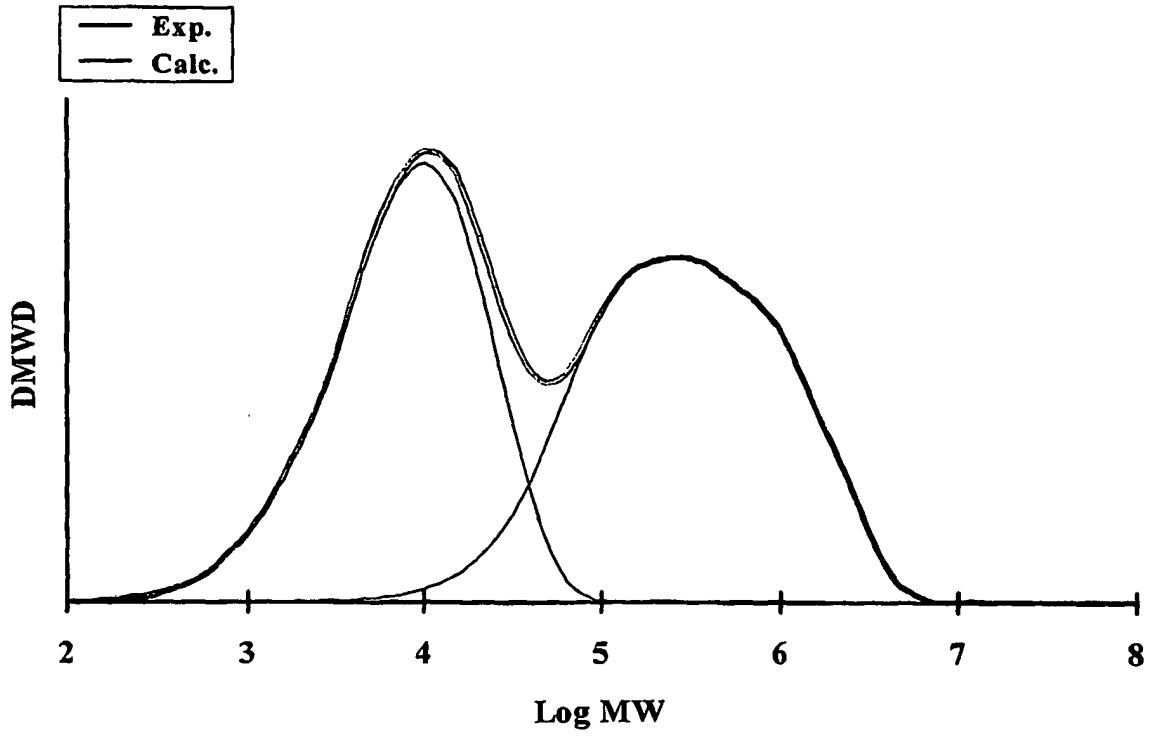


FIG. 1